ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

KGL. LANDTBRUKS AKADEMIEN.

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

HERZ. NASS. GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN UND PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

ERSTER JAHRGANG.

MIT 43 HOLZSCHNITTEN, EINER LITHOGRAPH. UND EINER FARBENTAFEL.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1862.

Inhaltsverzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

Seite

Bunsen, R., siehe Kirchhoff, W.
Erdmann. O. L., Einige nützliche Apparate 19
Feldhaus, Sigism. Ueber die quantitative Analyse der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure durch übermangansaures Kali . . . 426
Fresenius, R. Ueber die Bestimmung des Eisenoxyds durch directe Titrirung 26
Fresenius, R. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure . . 32. 180
Fresenius, R. Ueber die Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion 42
Fresenius, R. Nachweisung des Broms 46
Fresenius, R. Apparat um Mineralwasser zum Behufe der Analyse aus verschiedener Tiefe der Brunnenschachte zu entnehmen . . . 175
Fresenius, R. Bestimmung des specifischen Gewichts gasreicher Mineralwasser 178
Fresenius, R. Bereitung des wässerigen Ammoniaks in chemischen Laboratorien 186
Fresenius, R. Gute Reaction auf Antimon 444
Fresenius, R. Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze 448
Fresenius. R. und C. Neubauer. Ueber die Ausmittlung des Phosphors in gerichtlichen Fällen 336
Fuchs, A. Ueber die höchste Schwefelungsstufe des Arsens . . . 189
Gorup-Besanez, v. Zur Elementaranalyse bromhaltiger organischer Substanzen 438
Groll, C. Ueber die in den belgischen Zinkhütten gebräuchliche Titrirmethode zur Bestimmung des Zinkgehaltes der Erze 21
Kalle, W. u. W. Prickarts. Ueber die Einwirkung von Stickoxydgas auf Eisenoxydullösungen 24
Kerner, G. Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde 150
Kersten, O. Zum Bunsen'schen Verfahren der Gasanalyse . . . 281
Kirchhoff, G. u. R. Bunsen. Die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden 1
Kirchhoff, G. u. R. Bunsen. Kleiner Spectralapparat zum Gebrauch in Laboratorien 139
Lenssen, E. Eine Reaction auf chlorige Säure 165
Löwenthal, J. u. E. Lenssen. Die Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons 329
Ludwig, H. Zur Analyse der Bitterstoffe 15
Marignac, C. Ueber die Analyse der borsauren Salze und der Fluorbor-Verbindungen 405
Mohr, Fr. Ueber die hüttenmännische Bestimmung des Kupfers in seinen Erzen 140
Müller, A. Neue Methode der Kohlensäurebestimmung 147
Mulder, G. J. Abänderung des Apparates, um die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen 2
Neubauer, C. Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile 166
Neubauer, C. siehe auch Fresenius.
Prickarts, W. siehe Kalle, W.
Rochleder, Fr. Zur Analyse gasreicher, in Flaschen oder Krügen befindlicher Flüssigkeiten 20
Rochleder, Fr. Apparat zum Trocknen bei bestimmten Temperaturgraden 21

Seite
Röhr, Rud. Zur Braunsteinprüfung 48
Rose, H. Ueber die Bestimmung des Cyans 193. 288
Rose, H. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure 304
Rose, H. Ueber die quantitative Bestimmung dez Uranoxyds . . . 411
Rose, H. Ueber die quantitative Bestimmung des Arseniks. . . . 413
Schiff, Hugo. Zur Bestimmung der Dampfdichte 320
Schiff, H. Beitrag zur Bestimmung der Hyposulfite auf gewichtsanalytischem Wege 443
Schönbein, G. F. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd 9
Schönbein, G. F. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf salpetrichte Säure und Nitrite 13
Schönbein, G. F. Ueber ein neues empfindliches Reagens auf die Nitrite 319
Schönbein, G. F. Ueber einige neuen höchst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd 440
Wildenstein R. Ueber eine Abänderung der gebräuchlichen Aräometer und Alkoholometer, sowie der Spindeln zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten 162
Wildenstein, R Versuche über eine maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken 323
Wildenstein, R. Zur Entdeckung der Chromsäure 328
Wildenstein, R., Ueber directe Titrirung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums 432

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von R. Fresenius.

Spectralapparat (Kirchhoff u. Bunsen) 49
Flüssigkeits-Diffusion, angewandt auf die Analyse (Th. Graham) . 52
Bestimmung der Löslichkeit von Salzen (H. Schiff) 54
Zersetzen von Mineralien durch Säuren bei Erhitzung in zugeschmolzenen Glasröhren und dabei dienendes Metallbad (Al. Mitscherlich) 54
Normal-Aräometer (C. H. v. Baumhauer) 56
Bürette mit oben befindlichem Quetschhahn (Blondlot) . . . 57
Wasserstoffgas (Kolbe) 57
Bestimmung von Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen (L. Playfair u. J. A. Wanklyn) 204
Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten (A. Bertin, H. Schiff) 207
Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes feuchter Niederschläge (Piotrowski) 209
Trennungswirkungen durch Papier (Schönbein) 212
Trockenapparat für Laboratorien (R. Jakobi) 213
Bad für höhere Temperaturen (E. Reynolds) 213
Beiträge zur Spectralanalyse (Simmler, Böttger, Miller) . . 353
Reinigung der atmosphärischen Luft von Kohlensäure (Karsten) . 357
Auffindung flüchtiger Säuren (Pisani) 359
Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner (Schönbein) 359
Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper (F. G. Schaffgotsch, Phipson) 450
Bestimmung des Schmelzpunktes von die Wärme schlecht leitenden Körpern (M. Gerardin) 453
Transpiration von Flüssigkeiten (Th. Graham) 453
Spectralanalyse (A. Mitscherlich; Wolf u. Diacon; E. Frankland; Roscoe u. Clifton; W. Crookes) 455
Apparat um zu untersuchen, ob Dämpfe einfach oder gemengt sind (Pebal) 461

Seite
Porosität von Porcellangefässen (Résal u. Minary) 463
Warmluftofen für Trocknung und Abdampfung (A. Müller) . . 463
Arsenfreie Schwefelsäure und Salzsäure (Bloxam) 465
Gereinigte Stärke als Reagens auf Jod (Béchamp) 466
Lackmusextract (A. Vogel) 466

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **R. Fresenius.**

Bestimmung der Alkalien (Al. Mitscherlich) 58
Trennung des Kalis vom Natron (Al. Mitscherlich) 58
Bestimmung von Kali neben Natron (Dr. Mohr) 59
Reactionen der Rubidium- und Cäsiumverbindungen (Bunsen und Kirchhoff) 60
Löslichkeit des Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Platinchlorids (Bunsen u. Kirchhoff) 62
Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums und Baryums bei hoher Temperatur (Al. Mitscherlich) . . . 63
Löslichkeit verschiedener Salze in Weingeist (H. Schiff) . . . 65
Scheidung des Strontians vom Kalk (Schaffgotsch) 65
Bestimmung der Thonerde (Al. Mitscherlich) 67
Trennung der Thonerde von der Magnesia (Al. Mitscherlich) . . 69
Fällung des Eisens als Schwefeleisen (Reich) 69
Trennung der Tantalsäure von der Unterniobsäure (H. Rose) . . 70
Bestimmung der Wolframsäure (Scheibler) 70
Reaction auf Vanadinsäure (Werther) 72
Ermittelung der Chromsäure (Derselbe) 72
Bestimmung des Selens (H. Rose) 73
Trennung des Selens vom Tellur, Schwefel und den Metallen (H. Rose) 76
Bestimmung der Schwefelsäure (H. Rose, Al. Mitscherlich) . . 80
Bestimmung der Kohlensäure (Kolbe) 81
» » » (Persoz) 83
» » » (Müller) 84
Jodstärke und ihre Entfärbung beim Erhitzen (Pohl) 84
Bestimmung der Salpetersäure (Persoz) 85
» » » (Reich) 86
» » » (Schulze) 87
Ueber chlorsaures Rubidiumoxyd (H. Lougouinine) 213
Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron (Kremer, Landolt) 214
Trennung des Mangans von Eisenoxyd, Erden und alkalischen Erden (Möller, Bunsen) 217
Löslichkeit des Chlorsilbers in Salpetersäure (Carius) . . . 217
Verhalten der Oxyde des Zinns und Antimons zu Zinnchlorür (H. Schiff) 218
Zur Arsenprobe von Reinsch 219
Reaction auf Chromsäure (H. Schiff) 219
Reagens auf schweflige Säure (H. Reinsch) 220
Verhalten des übermangansauren Kalis zum Jodkalium (Weltzien) . 222
Umwandlung von Nitriten in Nitrate und von Nitraten in Nitrite (Schönbein) 222
Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons 361
Verhalten des Wismuthoxyds zu unterchlorigsaurem Kali (Schrader) 364
Ausfällung des Zinns durch Blei (Pleischl) 365
Trennung des Platins vom Ruthenium (Claus) 366
Bestimmung der Phosphorsäure (Girard) 366
Bestimmung von Fluor in Mineralien (Korovaeff) 367
Bestimmung der Kohlensäure (Stolba) 368
Verhalten des Jods zum Stärkekleister und zu Wasser (Personne, Schönbein) 369
Analyse der Krystalle der Bleikammern (R. Müller, — Weber) . 370
Analyse salpetersaurer Salze, welche Oxyde der Schwermetalle enthalten (Claus) 372

Seite
Spectralanalytische Ermittelung des Mangans, Kupfers, der Borsäure und des Fluors (Simmler, Böttger) 373
Wirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs bei Oxydations- und Reductionsanalysen (E. Lenssen u. J. Löwenthal) 467
Fällung des Kalis und Natrons als Kieselfluormetalle (W. Knop u. W. Wolf) 471
Trennung des Rubidiums von Kalium und Cäsium (J. Piccard) . . 471
Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in einigen Salzlösungen (A. Virck) 473
Nachweisung und Bestimmung des Baryts und Strontians in Kalksteinen (Engelbach) 474
Fällung der Magnesia durch kohlensaures Ammon (Edw. Divers) . 475
Thallium, ein neues Metall (W. Crookes, A. Lamy) . . . 478
Reduction des Eisenchlorids durch Platin, Palladium u. Gold (C. Saintpierre) 482
Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Bleioxyds (Stammer, G. F. Rodwell) 483
Entdeckung der Arsensäure auf elektrolytischem Wege (Bloxam) . 484
Bestimmung der salpetrigen Säure (J. Lang. — Werther) . . 485

III. Analyse organischer Körper. Von **C. Neubauer.**

1) Qualitative Ermittelung organischer Körper.
Reaction auf Cinchonin (Seligsohn) 89
Reactionen auf Strychnin und Unterscheidung der Alkaloide (Guy) . 90
Trennung von Aethylamin, Bi- und Triäthylamin (A. W. Hofmann) . 94
Neues Reagens auf Anilin (Mène) 94
Verhalten der Stärke gegen Wasser, Alkohol und Jodlösung (Pohl) . 94
Schweitzer's Lösungsmittel für Cellulose (Peligot) 95
Erkennung von Traubenzucker neben Rohrzucker (O. Schmidt) . 96
Reagens auf Traubenzucker (E. Mulder) 96
Unterscheidung der Weinsäure von Citronensäure 224
Zum Nachweis organischer Alkaloide (J. Erdmann) 224
Entdeckung des Salicins im schwefelsauren Chinin (Bouxlier) . . 228
Ueber Veratrin-Reactionen (Murray, Thomson) 228
Neues Reagens auf Caffeïn (Schwarzenbach) 229
Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen (J. J. Pohl) . . 229
Prüfung von flüchtigen und fetten Oelen, von organischen Säuren und Alkaloiden etc. auf optischem Wege (Buignet) 231
Prüfung des Chloroforms auf Reinheit (Hardy) 373
Nachweisung von Chinin in kleinster Menge (Flückiger) . . . 373
Prüfung schwefelsauren Chinins (Roger) 374
Reactionen des Syringins (Kromayer) 374
Reaction auf Anilin (Letheby) 375
Verfälschungen der ätherischen Oele (Bolley) 375
Nachweisung des Traubenzuckers (Vogel) 377
Erkennung von Farbstoffen in ihren Gemischen (Goppelsröder) . 378
Reactionen auf Pikrinsäure (Carey Lea) 486
Ueber die Prüfung des Glycerins auf seine Verfälschung mit Zuckersyrup (Palm) 486
2) Quantitative Bestimmung organischer Körper.
a. Elementaranalyse.
Elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs (W. Knop) . . 96
Stickstoffbestimmung mit Natronkalk (E. Mulder) 98
Bestimmung der zur Verbrennung organischer Körper nöthigen Sauerstoffmenge (A. Stromeyer) 99
Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen (Carius) . . 240
Zur Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (Anderson) . . . 381
Ueber die directe Bestimmung des Sauerstoffs (Maumené) . . . 487
Ueber das Trocknen eines Luftstromes (Pettenkofer) 488
b. Bestimmung näherer Bestandtheile
Beiträge zur Alkaloimetrie (R. Wagner) 102

Seite
Quantitative Bestimmung des Gerbstoffs in der Eichenrinde (Wolff) . 103
Titrirung der Gerbsäure (Handtke) 104
Tabellen für die specifischen Gewichte und Procentgehalte von Albumin-Harnstoff und Gummilösungen (W. Schmidt) 241
Titrirung des Chinins (Glenard u. Guillermond) 381
Bestimmung des Morphiums im Opium (Guibourt) 381
Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure (Schnitzer) . 384
Quantitative Bestimmung des Amylums (Dragendorff) . . . 489
Bestimmung des Fettes in Samen (Dragendorff) 491

IV. Specielle analytische Methoden 106

1) Auf Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche von R. Fresenius.

Bestimmung der Härte des Wassers (Wilson) 106
Acidimetrie (Carey Lea) 107
Alkalimetrie (Persoz) 108
Prüfung des käuflichen Chlorkaliums auf Chlornatriumgehalt (E. F. Anthon) 109
Braunsteinanalyse (Kolbe) 110
Technische Prüfung der Schwefelkiese (E. F. Anthon) . . . 111
Analyse des Roheisens (W. Weyl) 112
Bestimmung des Stickstoffs im Stabeisen, Stahl- und Roheisen (Boussingault) 112
Zur Guano-Analyse (Liebig) 114
Alkoholometrie (Chevreul, Pouillet, Despretz u. Fremy) . . 115
Verfälschung von Bienenwachs mit Pflanzenwachs (Robineaud) . . 115
Entdeckung von Paraffin im Wachs (Landolt) 116
Entdekung von Ricinusöl in ätherischen Oelen (H. N. Draper) . . 116
Methode um natürlichen Kampher vom künstlichen zu unterscheiden (Joh. Müller) 117
Nachweisung und Bestimmung des Harzöls in damit verfälschten fetten Oelen (Jüngst) 117
Salpetrigsaure Salze in natürlichen Gewässern (Schönbein, Lersch) 244
Bestimmung organischer Materien in natürlichen Gewässern . . . 246
Bestimmung des Natronsalpeters in Kalisalpeter (Anthon, Bolley) . 247
Bestimmung des Schwefels in Kiesen (Pelouze) 249
Zur Analyse des Roheisens (Weyl) 250
Ermittelung der Verunreinigungen käuflichen Kupfers (Abel u. Field) 251
Prüfung der Essigsäure auf Empyreuma (Lightfoot) . . . 252
Prüfung des Essigs auf seine Stärke (Bronner) 252
Bestimmung des Stickstoffs in Düngern (Walker) 254
Bodenanalyse durch Pflanzen (Salm-Horstmar) 255
Die Cochenilletinktur und ihre Anwendung in der Alkalimetrie etc. (Luckow) 386
Bestimmung kleiner Bleimengen in Silber (Eliot u. Storer) . . 389
Bestimmung des Jodgehaltes im käuflichen Jod (Hesse) . . . 390
Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern (Mortreux) . . . 390
Ermittelung des spec. Gewichts der Gerste und des Malzes (Stein) . 391
Erkennung einer Verfälschung von Leinkuchen mit Rapskuchen (Lehmann) 392
Erkennung des Mohnöls im Mandel- und Olivenöl (Wimmec) . . 292
Bestimmung der Kohlensäure, des Wassers, des Wasserstoffs und Grubengases in atmosphärischer Luft (Pettenkofer) 492
Ueber die Aufbewahrung der Normal-Oxalsäurelösung (Wittstein) . 496
Bestimmung des Chroms in Chromerzen (Ch. O'Neill, Oudesluys, F. A. Genth) 497
Prüfung käuflichen chlorsauren Kalis auf seinen Gehalt F. Sestini) . 500
Bestimmung des reinen Essigäthers in seinen Gemischen mit Wasser, Alkohol und Aether (Feldhaus) 501

Seite
Auffindung der Gallussäure im Rothwein (R. T. Simmler) . . 503
2) Auf Physiologie und Pathologie bezügliche. Von C. Neubauer.
Aëroscop (Schneider) 118
Ueber das physiologische Kupfer (Béchamp) 119
Auffindung von Blei in organischen Substanzen (A. Gusserow) . . 120
Inosit in thierischen Flüssigkeiten (L. Cooper Lane) . . . 121
Pyocyanin (Tordos) 121
Analyse menschlicher Gallensteine (Thudichum) 122
Quantitative Kreatininbestimmung im Harn (C. Neubauer) . . 123
Phosphorsaurer Kalk im Urinsediment (Hassal) 125
Gallensäuren im Harn (Neukomm) 125
Zucker im Urin (Bence Jones) 127
Anwendung der Dialyse in der physiologischen Chemie (Graham, Liebig) 255
Reactionen des Pepsins (Brücke) 257
Identität des Hämatoidins und Bilifulvins (Jaffe) 259
Bestimmung der festen Stoffe in der Milch (v. Baumhauer) . . 259
Quantitative Bestimmung der Harnsäure im Blutserum (Gorod) . . 263
Beiträge zur Harnanalyse (Beale) 264
Albuminose im normalen Harn (Baylon) 265
Samen im Urin (Clemens) 265
Zur Harnanalyse (Benaud) 265
Harnsarcine (Munk) 266
Häminkrystalle (Wilbrand) 392
Nachweis des Quecksilbers im Blute etc. (Overbeck) . . . 393
Auffindung von Jod im Urin (Castain) 394
Zur Blut- und Harnanalyse bei Leucämie (W. Körner) . . . 503
Ueber gelösten Schleimstoff im Urin (F. Reissner) 506
Ueber die Wirkung der Smithson'schen Kette bei der Untersuchung auf kleine Mengen Quecksilber (van den Broek) 512
3) Auf gerichtliche Chemie bezügliche. Von C. Neubauer.
Ueber die Erkennung des Phosphors in gerichtlichen Fällen durch die Färbung der Flamme (Blondlot) 129
Strychnin-Vergiftung und ihr Nachweis, nebst einigen Bemerkungen über die Reagentien auf Strychnin (F. Th. Jordan) 131
Zur gerichtlich chemischen Ausmittelung des Morphiums (M. J. Lefort) 134
Neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloide (v. Uslar u. J. Erdmann) 267
Scheidung der arsenigen Säure aus Lösungen organischer Substanzen durch Dialyse (Graham) 268
Erkennung von Blutfleken in forensischen Fällen (O. L. Erdmann, Thomas, D. Toase) 272
Das gerichtlich-chemische Verfahren bei Arsen-Vergiftungen (Zenger) 394
Ausmittelung einer Vergiftung durch Coniin (Reissner u. Voley) . 396
Verhinderung der Strychninproben durch Morphium (Reese) . . 399
Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen (J. Erdmann) 400
Auffindung des Strychnins bei Gegenwart von Morphin (J. Horsley, Rodgers, R. P. Thomas) 515

V. Atomgewichte der Elemente. Von **R. Fresenius.**

Atomgewicht des Rubidiums (Kirchhoff u. Bunsen) 136
Atomgewicht des Cäsiums (Dieselben) 137
Atomgewicht des Wolframs (Scheibler) 138
Atomgewicht des Lithiums (Diehl) 278
Atomgewicht des Lithiums (Troost) 402
Atomgewicht des Rubidiums (J. Piccard) 519

Die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden.

Von

G. Kirchhoff und **R. Bunsen.**

In Taf. I. Fig. 1. haben wir die Metallspectren, welche von uns in zwei Abhandlungen (Pogg. Ann. Bd. 110 und Bd. 113) veröffentlicht sind, in der Ordnung zusammengestellt, welche nach dem chemischen Verhalten der Metalle die angemessenste zu sein scheint. Die Zeichnungen sind unverändert geblieben bis auf eine blaue Linie im Calciumspectrum, die wir früher nicht aufgenommen haben, da sie, den vorzugsweise characteristischen Linien dieses Spectrums an Lichtstärke weit nachstehend, bei unvollkommeneren Apparaten schwer sichtbar ist. Bei der Vollkommenheit des in unserer letzten Abhandlung von uns angegebenen, bereits vielfach verbreiteten, Spectral-Apparates schien es uns indessen geboten, sie nicht zu übergehen, um so mehr, als man sich wiederholt versucht gefühlt hat, dieselbe einem neuen Elemente zuzuschreiben. Andere, schwächere, Linien, welche der neue Apparat in den in Rede stehenden Spectren ausser den dargestellten zeigt, haben wir nachzutragen unterlassen, weil sie bei dem practischen Gebrauch, zu dem die Tafel bestimmt ist, nur wenig Nutzen gewähren, die Auffassung des Eigenthümlichen der einzelnen Spectren aber erschweren würde.

Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit ein Verfahren, welches bei spectral-analytischen Untersuchungen wesentlich fördernd ist. Bei dem, in Pogg. Ann. Bd. 113 von uns beschriebenen, Spectralapparate zeigt sich im Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohrs zugleich mit dem zu betrachtenden Spectrum eine Skale. Die einer gewissen hellen Linie entsprechende Skalenablesung ist bei demselben Apparate immer dieselbe, vorausgesetzt, dass an der Stellung der Skale und des Prismas nichts geändert wird, und abgesehen von den nur sehr kleinen Aenderungen, die durch Aenderungen der Temperatur des Prismas hervorgebracht werden. Bei verschiedenen Apparaten ist aber eine Ueberein-

stimmung der den einzelnen hellen Linien entsprechenden Skalenablesungen nicht zu erwarten. Aus diesem Grunde haben wir es auch unterlassen, unsern Spectrenzeichnungen die Skale beizufügen, welche die Lage dieser Linien für unsern Apparat ergiebt. Ihren vollen Nutzen können aber Zeichnungen der Spectren dem Chemiker nur leisten, wenn sie mit einer Skale versehen sind, die der Skale des Apparates, den er gebraucht, entspricht. Solche Zeichnungen kann indessen ein Jeder mit Leichtigkeit für seinen Apparat in der Weise verfertigen, in der Taf. I. Fig. 2 beispielsweise das Strontiumspectrum für unsern Apparat dargestellt ist. Diese Zeichnungen würden ihre Bedeutung verlieren, wenn an der Stellung des Prisma's oder der Skale etwas geändert würde. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, dem Apparate eine Einstellung zu geben, die leicht wiedergefunden werden kann, wenn sie durch einen Zufall gestört sein sollte. Wir haben daher unser Prisma so gestellt, dass die Ablenkung der Strahlen der Natriumlinie ein Minimum ist, und dann die Skale so gerichtet, dass dem linken Rande der Natriumlinie die Ablesung 50 entspricht.

Abänderung des Apparates, um die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen.

Von

G. J. Mulder.

Vor zwei Jahren (Scheik. Verhandelingen en Onderzoehingen 1859, Deel II. Onderz. bl. 212) veröffentlichte ich eine Methode, die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen, deren Anwendung mich ausserordentlich befriedigt. Seit dieser Zeit ist diese Methode im hiesigen Laboratorium allein gebräuchlich und habe ich also Gelegenheit gehabt, sie von manchen Seiten zu betrachten und zu beurtheilen und mit anderen bereits bekannten zu vergleichen.

Ich bin versichert, dass Jeder, welcher meine Methode einmal gut angewandt hat, sie nie wieder verlassen wird, es sei denn, dass eine noch bessere an ihre Stelle trete. Ich will desshalb in Kürze mittheilen, wie dieselbe anzuwenden ist.

Der wohl bekannte Liebig'sche Kali-Apparat, welcher der organischen Chemie solche trefflichen Dienste geleistet, hat auch seine Nachtheile. Er enthält nämlich eine Flüssigkeit, und da er eine Flüssigkeit enthält, muss man den Gasstrom träge hindurch gehen lassen. Geht

die Durchführung während der ganzen Zeit der Analyse nur einen Augenblick zu schnell, so hat die Kohlensäure nicht Zeit gehabt, von der Kali-Lauge aufgenommen zu werden, und das Resultat ist ungünstig. Desshalb ist derjenige, welcher den Kali-Apparat gebraucht, gezwungen, auf den Gasstrom sehr aufmerksam zu sein, welche Aufmerksamkeit — wenn sie nicht nöthig ist — auf etwas Anderes gerichtet werden kann.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Stoffe wird die erwähnte Schwierigkeit grösser. Um keine Kohlensäure zu verlieren, muss man den Gasstrom sehr träge gehen lassen, und hat er ein wenig zu schnell Statt gefunden, so ist gewiss das Resultat ungünstig.

Ausserdem verdampft bei stickstoffhaltigen Stoffen, welche zerlegt werden, Wasser von der Kali-Lauge, und muss desshalb zur Aufnahme des abdampfenden Wassers eine abgewogene Röhre mit festem Kali angewandt werden.

Bei flüchtigen organischen Stoffen stösst man denn auch, eben weil im Kali-Apparat eine Flüssigkeit vorhanden ist, auf manche Schwierigkeiten.

Diejenigen, welche am Ende der Verbrennung Sauerstoff anwenden, um entweder die Verbrennungs-Röhre ihres Inhaltes zu entledigen (CO^2 und HO), oder um zugleich noch unverbrannte Theile zu verbrennen, haben oft grosse Schwierigkeit mit der im Kali-Apparat befindlichen Flüssigkeit. Die zugeführte Quantität Sauerstoff kann im Augenblick, wenn der Sauerstoff anfängt die Verbrennungs-Röhre zu verlassen, zu gross sein, und die Kali-Lauge kann zuweilen so sehr in Bewegung kommen, dass einige Theile verloren gehen, wodurch die ganze Operation misslingt.

Ist entweder der Gasstrom während der Analyse nicht stark genug, oder ist die Analyse geendet, und tritt der Sauerstoff, wenn man diesen durch die Verbrennungs-Röhre gehen lässt, nicht schnell genug ein, so steigt die Flüssigkeit im Kali-Apparat zurück, man muss ihn versetzen, und es gelingt höchst selten, demselben wieder eine gute Stellung zu geben.

Kurz: eine Auflösung von Kali hat Nachtheile; der Kali-Apparat von Liebig ist ausgezeichnet, wenn man eine Flüssigkeit gebraucht, um die Kohlensäure zu absorbiren; wer aber sagt uns, dass eine Flüssigkeit hier nothwendig ist?

Die Flüssigkeit leistet hier einen Dienst, welcher wichtig ist. Man kann nämlich durch die Bewegung dieser Flüssigkeit den Gang der Operation kennen lernen; einen Dienst, welchen man nicht entbehren kann. Aber eben so wahr dies ist, eben so unrichtig ist es, dazu eine Kali-Lauge anzuwenden, welche zugleich alle Kohlensäure aufnehmen soll.

Darin liegt der Fehler beim Gebrauche des Kali-Apparates von Liebig: er soll zur Nachweisung des Ganges der Analyse dienen, und er ist zugleich das einzige Mittel, die Kohlensäure aufzufangen.

Man trenne diese zwei Dienste, man nehme eine indifferente Flüssigkeit, wenigstens eine Flüssigkeit, welche keine Kohlensäure aufnimmt, und lasse diese durch den Gasstrom in Bewegung kommen, so dass man den Gang der Analyse sehen kann, und lasse die Kohlensäure nicht durch eine Flüssigkeit, sondern durch einen festen Körper absorbiren; so sind alle genannten Schwierigkeiten gehoben, und man hat die ganze Operation sehr vereinfacht.

Nach diesen Gründen ist nun folgende Methode eingerichtet, um eine Elementaranalyse ohne Kali-Apparat zu machen.

Mit der Verbrennungsröhre ist a eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre verbunden; an diese ist b eine kleine U-förmige Röhre mit kleinen Stückchen Glas und 6—10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure befestigt, und an diese c eine U-förmige Röhre, von der $^7/_8$ Theile mit Natronkalk gefüllt sind, der andere achte Theil aber mit Chlorcalcium. Endlich kommt ein Röhrchen mit Stückchen Kali gefüllt d; dasselbe ist nicht gewogen und dient nur dazu den Einfluss der Luft abzuschliessen.

Die Röhre mit Chlorcalcium a und das U-förmige Röhrchen mit Schwefelsäure b werden zusammen gewogen; man hat also nicht mehr Wägungen als bei der gewöhnlichen Methode vorzunehmen, und mit guten Kautschuk-Röhrchen befestigt man alles zusammen, ohne dass Bindfaden nöthig wäre; wer sich jedoch dessen bedienen will, kann es thun. Inzwischen giebt es hier im ganzen Apparat keinen Druck des Gases, und ein Binden ist darum weniger nöthig.

Die Gründe, worauf diese Methode beruht, sind: alles Wasser wird vom Chlorcalcium aufgenommen; das kleine Röhrchen mit concentrirter Schwefelsäure dient dazu, den Gang der Operation kennen zu lernen; die Kohlensäure wird vom Natronkalk aufgenommen; damit aber von diesem kein Wasser verdampfe, wird der letzte $^1/_8$ Theil dieser Röhre mit Chlorcalcium gefüllt.

Das Röhrchen mit Schwefelsäure nehme man klein, und es ist hinreichende Schwefelsäure darin enthalten, wenn der untere Theil der U-förmigen Röhre so weit gefüllt ist, dass man den Gasstrom sehen kann. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht dieses Röhrchens nicht mehr als 1. mgr. zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. — Die Schwefelsäure enthält in diesem Röhrchen kleine Stückcken Glas, und hat man einmal dieses Röhrchen fertig, so kann man es unzählige Male gebrauchen, wenn man es nach jedesmaligem Gebrauche mit Kautschukkappen schliesst.

Weil die concentrirte Schwefelsäure beim Durchführen von Gas schäumt, ist es gut, auf die Stückchen Glas Asbestpfropfen zu thun.

Anstatt der Schwefelsäure würde man in dieses Röhrchen auch wohl eine andere Flüssigkeit thun können, doch ist concentrirte Schwefelsäure vorzuziehen, denn man erreicht damit einen besonderen Zweck, der beim Gebrauche des Kali-Apparates verloren geht; wenn nämlich der Gasstrom einen Augenblick zu schnell gegangen ist, wird die Schwefelsäure gefärbt. Kohlenwasserstoffe, welche entweichen, machen sie braun, und dies ist hier ein neuer Dienst der Schwefelsäure, auf den ich später noch zurückkommen werde. Hier theile ich bloss mit, dass die Schwefelsäure nach Beendigung der Operation vollkommen farblos sein muss, andernfalls kann man sicher sein, dass das Verfahren nicht normal gewesen ist.

Ich komme nun zu der U-förmgen Röhre c, welche die Kohlensäure aufnehmen soll: alles Wasser ist in die Chlorcalciumröhre aufgenommen; den Gang der Operation regelt man durch die Bewegung, welche die Schwefelsäure im U-förmigen Röhrchen b hat. Wenn nun Natronkalk die Kohlensäure vollkommen aufnehmen kann, ist dieser anzuwenden und kann man den Kali-Apparat entbehren.

Es ist in der That befremdend, dass wir schon so viele Jahre Natronkalk zu diesem Endzwecke angewandt, und doch bei Elementaranalysen davon keinen Gebrauch gemacht haben, und dies zeigt deutlich, wie conservativ wir in der Wissenschaft sind.

Man nehme eine U-förmige Röhre, zu $^7/_8$ Theilen mit 20 Gramm Natronkalk gefüllt, thue 3 Gramm Chlorcalcium in den letzten $^1/_8$ Theil der Röhre, und leite dadurch einen Strom trockener Kohlensäure, 10 mal schneller als je bei einer Elementaranalyse geschieht, und man wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen sehen.

Diese wohl bekannte Sache giebt uns Sicherheit genug, dass die Kohlensäure bei Elementaranalysen durch eine Röhre, auf diese Weise eingerichtet, aufgefangen werden kann. Der Natronkalk und das Chlorcalcium müssen grob körnicht sein, und man vernachlässige nie, Chlorcalcium in derselben Röhre anzuwenden; denn der Natronkalk wird durch die Condensation der Kohlensäure warm, und das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen würde, muss desshalb in derselben Röhre zurückgehalten werden.

Diese U-förmige Röhre wird übrigens, wie alle anderen, mit Korken, und zwar mit Lack überdeckten, geschlossen und mit gläsernen Verbindungsröhrchen auf gewöhnliche Weise versehen.

Wie viel Natronkalk wird man für jede Analyse zu verwenden haben? Diese Frage ist von derselben Bedeutung als: wie viel Kali-Lauge hat man in den Kali-Apparat zu thun?

Im hiesigen Laboratorium gebraucht man dünne U-förmige Röhren, welche mit dem Inhalte an Natronkalk und Chlorcalcium ungefähr 40 Gramm wiegen. Eine solche Röhre wird das erste Mal allein gebraucht; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche dann besonders gewogen wird. Selten hat die zweite Röhre an Gewicht gewonnen, und man kann dann die erste Röhre ein drittes Mal gebrauchen; hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein, und so weiter.

In Kürze: man gebrauche die U-förmigen Röhrchen mit Natronkalk und Chlorcalcium so lange, bis sie keine Kohlensäure mehr aufnehmen, aber man sei dann vorsichtig und lege eine zweite Röhre an. Jedesmal nach dem Gebrauche schliesse man die Röhren mit Kautschukkappen, und eine folgende Wägung ist desshalb schnell gethan, weil man das Gewicht der Röhre der letzt-vorhergehenden Operation kennt.

Hierdurch wird bei einer vollkommnen Genauigkeit eine Schnelligkeit in der Arbeit erzielt, welche viel werth ist. Inzwischen kann man, wenn man will, jedesmal eine neue Quantität Natronkalk und Chlorcalcium anwenden und nur eine Röhre gebrauchen; dies ist eines Jeden Belieben überlassen. Und will man, um die Wage nicht zu viel zu belasten, das Minimum von Natronkalk anwenden, so nehme man bei gutem Natronkalk nicht weniger als 20 Gramm und dann aus Vorsicht 3 Gramm Chlorcalcium [1]).

Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff entwickelt, ist es hier, wie beim Gebrauche des Kali-Apparates, nöthig, vor der Operation durch alle Röhren a, b, c einen Strom trocknen Sauerstoffes zu leiten; der Sauerstoff wiegt mehr als die Luft, und ehe man die Röhren zu wägen anfängt, muss man desshalb in jedem Theil des Apparates eben

---

[1]) Rechnet man, dass man bei einer Elementaranalyse 0.5 Gramm Kohlensäure bekommt, aeq. = 22, so würde ungefähr 1 Gramm NaO, HO im Stande sein dieselbe aufzunehmen; aeq. NaO, HO = 31 + 9 = 40. Und von Kalkhydrat CaO, HO, aeq. = 28 + 9 = 37, würde beinahe 1 Gramm diese Kohlensäure absorbiren.

Desshalb würde ungefähr 1 Gramm Natronkalk, aus gleichen Theilen NaO, HO und CaO, HO bestehend, alle Kohlensäure einer Elementaranalyse absorbiren, wenn er in der U-förmigen Röhre vorhanden wäre. Nie aber ist der Natronkalk rein, oder so zusammengesetzt wie im Beispiele angenommen ist, und zur Kohlensäure-Absorbirung ist Zeit nöthig. Man nehme desshalb wenigstens 20 mal mehr, als nach der gegebenen Berechnung nöthig ist, und man kann dann sicher sein, bei gutem Natronkalk keine Kohlensäure zu verlieren.

so viel Sauerstoffgas haben, als nach Beendigung der Operation. Mit Kautschukröhrchen, welche klemmen, und beim Gebrauche von kegelförmig endenden gläsernen Verbindungsröhrchen ist dies nicht beschwerlich: ein Gasbehälter mit Sauerstoff findet sich in jedem Laboratorium.

Im hiesigen Laboratorium wird bei jeder Analyse hinten in die Verbrennungsröhre eine Mischung von geschmolzenem chlorsaurem Kali und Kupferoxyd gethan. In Folge der Beseitigung des Kali-Apparates und durch den Gebrauch des Natronkalks bietet sich nun nie irgend welche Schwierigkeit. Wenn auch der Sauerstoff nach der Verbrennnng plötzlich fortgetrieben wird, findet nicht die geringste Störung in der Operation statt, und nie Verlust an Kohlensäure. Die Operation ist geendet, wenn sich ein an das Ende des Apparates gebrachtes glimmendes Hölzchen entflammt.

Da man nun keine Schwierigkeit von zu schnellem Gasstrom hat, kann man die Zeit der Verbrennung der organischen Stoffe sehr verkürzen, und eine halbe Stunde reicht für jede Verbrennung hin. Wenn man aber die Zeit zu verkürzen wünscht, muss man die Quantität Kupferoxyd, welche in der Verbrennungsröhre vor der Mischung von Kupferoxyd und organischem Stoffe liegt, vergrössern.

Je grösser die Quantität ist, desto schneller kann man verbrennen. Es ist gerade dies, was ich hier oben meinte, als ich von dem Gefärbtwerden der Schwefelsäure sprach. Weniger als eine Schicht von 2 Decimeter Kupferoxyd vor der Mischung gebrauche man nie, und woran ich nachdrücklich erinnern muss: man klopfe nie einen Kanal in die gefüllte Verbindungsröhre; der Kanal verursacht die Entwicklung von Kohlenwasserstoffen, welche die Schwefelsäure braun färben. Man schliesse das Ganze in der Verbrennungsröhre mit einem Pfropfen von Asbest oder Kupferdrehspänen, damit das Kupferoxyd nicht durch die Gase während der Verbrennung fortgetrieben werde.

Auf diese Weise, und beim Gebrauche eines Gasofens ist die ganze Operation so einfach, dass man — wenn man einmal das Ganze gestellt hat — den weiteren Verlauf einem gewöhnlichen Arbeiter überlassen könnte. Gesetzt, man habe 15 Gaskrahne am Ofen, und man sagte nun dem Arbeiter — nachdem man den ersten Krahn geöffnet und das Gas entzündet hat — dass er alle 3 Minuten einen folgenden Krahn öffne, so kann man $^3/_4$ Stunden andere Arbeit verrichten und findet nach $^3/_4$ Stunden seine Elementaranalyse beendet.

Der hiesige seit Jahren gebrauchte Gasofen ist eine kupferne Gasröhre mit einer Reihe von Krahnen darauf. Ueber den Krahnen befindet sich ein Drahtnetz, wodurch das Leuchtgas mit atmosphärischer Luft

vermischt strömt. Ein wenig darüber hat man eine Rinne von Eisenblech, worauf die Verbrennungsröhre liegt, und die ganze Röhre ist in gewisser Entfernung von oben mit einem halben hohlen Cylinder von dünnem Eisenblech umgeben, welcher als Reverberium dient und in dessen oberem Theil ein Schlitz ist, um die Producte der Gasflamme durchzulassen. Ich habe diesen Ofen im Jahre 1859 an der oben erwähnten Stelle S. 289 beschrieben; er ist zu Elementaranalysen vollkommen geeignet.

Mehr als 15 Krahne sind nicht nöthig. Um nun aber nicht alle Wärme des Gases auf einmal zu haben, welche sich jedesmal entwickelt, wenn man einen folgenden Krahn öffnet, legt man eine Platte Kupferblech auf das Drahtnetz, und schiebt diese Platte während der ganzen Verbrennung jede halbe Minute nach hinten fort. Gesetzt, dass 15 Krahne in $^3/_4$ Stunden geöffnet werden sollen, also alle 3 Minuten ein Krahn, und dass man jede halbe Minute die kupferne Platte, welche über das Drahtnetz hingeschoben wird, ein wenig versetzt, so ist es für die Verbrennungsröhre gerade so, als ob man die Hitze allmählich aus $15 \times 6 = 90$ Krahnen zuführt.

Ist der Gasstrom etwas zu schnell, so schiebe man diese Platte nicht vor, schiebe vielmehr dieselbe ein wenig zurück.

Die Farbe, welche die Verbrennungsröhre in diesem Gasofen hat, ist hell kirschroth; eine Temperatur, vollkommen geschickt um alle organischen Stoffe gut zu verbrennen, falls man nur zuletzt Sauerstoff durchführt, welcher beim Gebrauche einer U-förmigen Röhre mit Natronkalk am besten aus geschmolzenem chlorsaurem Kali, mit Kupferoxyd gemischt, erhalten wird.

Es mangelt desshalb der Operation keinesweges an Einfachheit.

Ich will nun noch aus den Resultaten, welche im hiesigen Laboratorium in den letzteren Jahren nach der genannten Methode erhalten sind, das ist also ohne Kali-Apparat, aber mit einer Natronkalk-Röhre, die folgenden ohne weitere Wahl abschreiben; sie sind schon im Jahre 1859 an genannter Stelle, S. 267 gedruckt, und von Dr. Vlaanderen erzielt. Ich gebe hier nur die Resultate der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff von verschiedenen Stoffen, und nenne zwei oder mehre Resultate derselben Stoffe a, b, c.

		C	H
I.	*a*	30,0	2,8
	b	30,0	2,8
II.	*a*	26,9	2,8
	b	26,9	2,8

		C	H
III.	*a*	19,6	1,8
	b	19,6	1,8
IV.	*a*	22,8	2,4
	b	23,0	2,3
	c	23,0	2,2

		C	H			C	H
V.	*a*	25,0	2,3	VI.	*a*	36,1	3,1
	b	24,8	2,2		*b*	36,4	3,0

Man sieht, dass die grösste Uebereinstimmung zwischen zwei und drei Bestimmungen von C und H derselben Stoffe besteht.

Nimmt man dazu die Resultate von Elementaranalysen von Dr. Oudemans, welche auch schon bekannt gemacht sind, alle ohne Kali-Apparat und beim Gebrauche von Natronkalk erhalten, so wird man sich überzeugen können, dass die Methode nichts zu wünschen übrig lässt.

Ich erinnere mich, wie man es in meinem Laboratorium lächerlich fand, als ich den Kali-Apparat durch den Natronkalk vertreten lassen wollte. Nach dem ersten Experiment war Jeder zufrieden, und Keiner denkt mehr daran, einen Kali-Apparat anzuwenden.

Ich bin versichert, dass es Jedermann also gehen wird, welcher es zu versuchen wagt, meiner Methode zu folgen, und welcher den Muth hat, einmal das Experiment mit aller Sorgfalt zu verrichten, ein Experiment, welches schon bei Jahre langer Erfahrung gezeigt hat, dass es nichts zu wünschen übrig lässt.

Utrecht, 26. Juli 1861.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Von

C. F. Schönbein.

Die Ermittelung der Thatsache, dass in vielen Fällen der langsamen Oxidation unorganischer und organischer Materien, finde sie in reinem oder atmosphärischen Sauerstoff statt, Wasserstoffsuperoxid sich bildet, verdanke ich der Auffindung höchst empfindlicher Reagentien auf diese merkwürdige Verbindung und obwohl ich dieselben schon vor einiger Zeit näher beschrieben habe, so dürfte doch eine summarische Angabe des Gegenstandes in dieser Zeitschrift am Orte sein.

Besagte Reagentien beruhen auf dem Vermögen des Wasserstoffsuperoxides, unter gegebenen Umständen sowohl oxidirende als reducirende Wirkungen hervorzubringen, in Folge deren augenfälligste Färbungen entweder eintreten oder verschwinden, und ich will gleich anfänglich bemerken, dass nur dann mit Sicherheit auf die Anwesenheit von HO_2 zu schliessen ist, wenn beide Arten von Wirkungen erhalten werden.

1. Jodkaliumkleister und Eisenoxidulsalzlösung. Stark mit Wasser verdünntes HO_2 scheidet aus dem Jodkalium entweder gar kein Jod mehr aus oder thut dies nur höchst langsam, je nach dem Grade seiner Verdünnung, woher es kommt, dass Jodkaliumkleister von ihm entweder gar nicht oder nur langsam gebläut wird. Anders ist das Verhalten bei Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen einer Eisenoxidulsalzlösung. Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält, wenn mit einigem verdünnten Jodkaliumkleister versetzt, bläut sich nicht mehr von selbsten, augenblicklich aber und auf das Tiefste beim Zufügen einiger Tropfen einer stark verdünnten Lösung irgend eines Eisenoxidulsalzes. Wasser mit nur einem Halbmilliontel Gehaltes an HO_2 bringt unter diesen Umständen noch eine deutliche Bläuung hervor, die zwar nicht mehr augenblicklich eintritt, doch aber nicht lang auf sich warten lässt. Noch deutlich wahrnehmbar ist die eintretende Färbung des Kleisters selbst dann, wenn das Wasser nicht mehr als ein Milliontel Wasserstoffsuperoxides enthält, in welchem Fall selbstverständlich ein etwas grösseres Volumen der HO_2-haltigen Flüssigkeit angewendet werden muss. Einen grossen Einfluss auf die Empfindlichkeit unseres Doppelreagens übt die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen freier Säure aus. Wenn obigen Angaben gemäss Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält, den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung noch augenblicklich tief bläut, so wird das gleiche Wasser, auch nur schwach durch SO_3 u. s. w. angesäuert, diese Wirkung nicht mehr hervor bringen, woraus erhellt, dass die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit vollkommen neutral sein muss, wenn in ihr noch sehr kleine Mengen Superoxides durch unser Reagens entdeckt werden sollen. Wasser, welches $^1/_{10000}$ HO_2 enthält und etwas angesäuert ist, bläut allerdings noch sofort den Jodkaliumkleister, obgleich schwächer, als dies das gleiche säurefreie Wasser thut. Bemerken will ich noch, dass der von mir angewendete Jodkaliumkleister aus einem Theile reinsten Jodkaliums, 20 Theilen Stärke und 500 Theilen Wassers besteht und die gebrauchte Eisenoxidulsalzlösung $^1/_4$ % Eisenvitrioles enthält. Wie man sieht, beruht die beschriebene Reaction auf einer oxidirenden Wirkung, welche das Wasserstoffsuperoxid unter dem Einfluss eines Eisenoxidulsalzes auf das Jodkalium hervorbringt, in Folge deren Jod in Freiheit gesetzt wird.

2. Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung. Meinen frühern Versuchen gemäss wird aus einem Gemisch der Lösung der beiden genannten Salze durch HO_2 Berlinerblau gefällt, weil unter diesen Umständen das Eisenoxidsalz durch das Wasserstoffsuperoxid in ein Oxidulsalz verwandelt wird unter Entbindung von Sauerstoffgas. Da

schon sehr kleine Mengen Berlinerblaues verhältnissmässig grosse Quantitäten Wassers augenfälligst bläuen, so kann auch das erwähnte Gemisch dazu dienen, äusserst kleine Mengen von HO_2 im Wasser nachzuweisen, wobei ich in folgender Weise verfahre. Es wird in eine frisch bereitete wässrige Lösung des rothen Blutlaugensalzes, welche ein Tausendtel Cyanides enthält, so viel einer verdünnten Eisenoxidsalzlösung gegossen, bis die Flüssigkeit eine merklich starke braune Färbung zeigt. Vermischt man ein Volumen dieser Flüssigkeit mit einem Volumen Wassers, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält, so grünt sich erst das Gemisch und wird dasselbe, in Folge des sich ausscheidenden Berliner Blaues bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel HO_2, ja selbst noch viel weniger, augenfälligst nachweisen; ich darf jedoch nicht unterlassen zu bemerken, dass auch diese Reaction durch die Anwesenheit freier Säuren im HO_2-haltigen Wasser wesentlich gehemmt wird, wesshalb dasselbe genau neutralisirt sein muss, wenn darin sehr kleine Mengen des Superoxides durch unser Doppelreagens noch angezeigt werden sollen. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass die beschriebene Reaction auf einer durch das Wasserstoffsuperoxid (auf das Eisenoxidsalz) hervorgebrachten reducirenden Wirkung beruht.

3. Kalipermanganatlösung. Es ist wohl bekannt, dass winzige Mengen dieses Salzes verhältnissmässig sehr grosse Volumina Wassers stark röthen: Wasser, das ein Hunderttausendtel Permanganates enthält, erscheint schon merklich stark gefärbt und an Wasser mit nur einem Milliontel Salzgehaltes bemerkt das Auge noch deutlich einen Stich in's Röthliche. Ich habe nun vor mehreren Jahren gezeigt, dass eine mit SO_3 u. s. w. angesäuerte Kalipermanganatlösung durch HO_2 unter Sauerstoffentbindung augenblicklich entfärbt werde, in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxidul und Bildung von Mangansulfat u. s. w.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $^1/_{50000}$ Gehalt an HO_2 so viel ebenfalls gesäuerte und stark verdünnte Permanganatlösung getröpfelt, bis das Gemisch eben noch deutlich geröthet erscheint, so verschwindet diese Färbung rasch und ich finde, dass Wasser mit nur einem Milliontel Superoxides noch merklich entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Permanganat einwirkt, obwohl nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxides zu erkennen, ist nothwendig, dass man grössere Quantitäten HO_2-haltigen Wassers anwende, weil begreiflicher Weise an dem grösseren Volumen einer solchen Flüssigkeit noch Färbung und Entfärbung deutlich sich wahrnehmen lässt, was an einem kleineren nicht mehr möglich ist.

Wie nun das Kalipermanganat unter die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid zu zählen ist, so kann dasselbe auch zur quantitativen Bestimmung von HO_2 angewendet werden. Da ein Aequivalent des in SO_3-haltigem Wasser gelösten Salzes zu seiner vollständigen Entfärbung fünf Aeq. Wasserstoffsuperoxides erfordert, so lässt sich, wie man leicht einsieht, auf diese Thatsache ein volumetrisches Verfahren gründen, durch welches sehr kleine Mengen Wasserstoffsuperoxides noch mit Genauigkeit bestimmt werden können. 160 Theile gelösten Kalipermanganates werden durch 85 Theile Wasserstoffsuperoxides völlig entfärbt.

4. Indigotinctur und Eisenoxidulsalzlösung. Die stark färbende Kraft des in Schwefelsäure gelösten Indigo's kennt Jedermann und ich habe wiederholt bemerkt, dass diese Indigolösung selbst durch concentrirteres Wasserstoffsuperoxid nur allmählich, ungleich rascher dagegen unter dem Einflusse eines Eisenoxidulsalzes zerstört werde. Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält und durch Indigotinctur noch deutlich gebläut ist, entfärbt sich ziemlich schnell, nachdem man ihm einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beigemischt hat und ich füge bei, dass durch die angegebenen Mittel selbst noch ein Halbmilliontel HO_2 und weniger im Wasser sich nachweisen lässt.

5. Chromsäurelösung. Von dieser Säure ist bekannt, dass ihre wässerige Lösung durch HO_2 anfänglich gebläut wird, sich aber allmählich unter Sauerstoffentbindung wieder entfärbt, wobei ein Theil der Säure zu Chromoxid reducirt wird, welches sich mit einem andern Theile zu einer löslichen Verbindung vereiniget. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. reducirt HO_2 die Chromsäure zu Oxid und bildet sich Chromsulfat. Wenn nun die oben erwähnten Reagentien auch ungleich empfindlicher gegen HO_2 als die Chromsäure sind, so ist diese doch sicherlich nach Jenen das Empfindlichste und lässt sich dieselbe in einer Anzahl von Fällen als solches bequem gebrauchen. Nach meinen Erfahrungen wird Wasser, das $^1/_{10000}$ HO_2 enthält, durch Chromsäure noch sehr deutlich lasurblau gefärbt, falls dasselbe mittelst SO_3 u. s. w. angesäuert ist. Ich muss nämlich bemerken, dass meinen Beobachtungen gemäss die Anwesenheit kräftiger Säuren: SO_3, NO_5 u. s. w. in HO_2-haltigem Wasser die Stärke und Reinheit der durch Chromsäure hervorgebrachten blauen Färbung merklich erhöhet und desshalb auch dadurch die Empfindlichkeit dieses Reagens gegen das Wasserstoffsuperoxid gesteigert wird. Natürlich verschwindet diese Bläuung bald wieder, da unter den angegebenen Umständen die Chromsäure in Chromsulfat, Nitrat u. s. w. verwandelt wird. Noch merklich empfindlicher wird unser

Reagens dadurch gemacht, dass man es in Verbindung mit reinem Aether anwendet. Fünf Gramme Wassers, welches $^1/_{20000}$ HO_2 enthält, färben 10 Gramme Aethers, mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch deutlich lasurblau. $^1/_{60000}$ HO_2 vermag die Chromsäure in Verbindung mit Aether nicht mehr anzuzeigen.

Schliesslich mögen noch einige Beispiele zeigen, wie leicht mit Hülfe der erwähnten Reagentien die Bildung von HO_2 bei der langsamen in atmosphärischer Luft stattfindenden Oxidation der Metalle sich nachweisen lässt. Schüttelt man nur wenige Minuten lang etwa 50 Gramme Zinkspähne von reiner metallischer Oberfläche mit der Hälfte Wassers und atmosphärischer Luft zusammen, so wird die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit schon die Fähigkeit erlangt haben, Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen Eisenvitriollösung stark zu bläuen oder ziemlich bald aus dem Gemisch einer verdünnten Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung eine wahrnehmbare Menge von Berlinerblau zu fällen u. s. w. Chromsäure, wenn auch mit Aether angewendet, vermag jedoch die geringe Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxides nicht mehr anzuzeigen. Schüttelt man noch flüssiges Bleiamalgam mit Wasser, das 1 % Schwefelsäure enthält, 10 Minuten lang mit atmosphärischer Luft zusammen und filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Bleisulfat ab, so wird dieselbe mit einem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, ersteren schon deutlich lasurblau färben. Ein gleiches Ergebniss erhält man beim Schütteln von Kupferspähnen mit SO_3-haltigem Wasser und Luft. Wer über diesen Gegenstand sich genauer unterrichten will, wird in den von mir in den letzten Jahren darüber veröffentlichten Abhandlungen nähere Auskunft finden.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrichte Säure und Nitrite.

Von

C. F. Schönbein.

Die salpetrichte Säure oder Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit, welche meinen Versuchen gemäss ein oxidirendes Vermögen besitzt, viel grösser als dasjenige, welches einem gleich wasserreichen Salpetersäuregemisch zukommt, so dass letzteres auf manche oxidirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirkt, welche von ersterer noch auf das lebhafteste oxidirt werden. Eine Materie dieser Art ist das Jodkalium, wesshalb dasselbe auch in Verbindung mit Stärkekleister

als äusserst empfindliches Reagens auf NO_3 oder NO_4 dienen kann. Wasser mit $^1/_{10000}$ dieser Säuren vermischt, färbt für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich tiefblau; Wasser mit $^1/_{100000}$ Säure ebenso bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure; ja SO_3-haltiges Wasser, dem nur ein Milliontel einer jener Säuren zugefügt worden, vermag den besagten Kleister, wenn auch nicht mehr augenblicklich, doch bald noch deutlich zu bläuen. Die grössere Empfindlichkeit, welche der Jodkaliumkleister bei Anwesenheit von SO_3 gegen die stark verdünnten Säuregemische zeigt, mag zum Theil davon herrühren, dass die Schwefelsäure die Bildung von Nitrit verhindert, hat aber noch einen andern Grund.

Wasser, das nur ein Zehntausendtel Kalinitrites u. s. w. enthält und mit SO_3 schwach angesäuert ist, färbt zugefügten Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit blau; gleich gesäuertes Wasser mit einem Hunderttausendtel Nitrites thut dies in wenigen Sekunden, und selbst Wasser, welches neben SO_3 nur ein Milliontel Nitrites enthält, vermag den besagten Kleister noch in wenigen Minuten augenfällig zu bläuen.

Da auch bei Anwesenheit kleinster Mengen eines Jodates oder Bromates der Jodkaliumkleister durch stark verdünnte Schwefelsäure u. s. w. augenblicklich gebläut wird, so lässt sich durch die wohl bekannten Mittel leicht finden, ob die eingetretene Bläuung von einem dieser beiden Salze herrührt. Ist dies nicht der Fall oder weiss man aus anderweitigen Gründen, dass kein Jodat oder Bromat im Spiele sein kann, so darf man für sicher annehmen, dass die Reaction durch ein Nitrit verursacht werde, da unter den erwähnten Umständen kein anderes Salz dieselbe hervorzubringen vermag. Wenigstens ist mir keines bekannt.

Das Verhalten der salpetrichten Säure oder der Nitrite zum Jodkaliumkleister bietet auch ein bequemes Mittel dar, noch sehr kleine Mengen Salpetersäure oder eines Nitrates in Wasser nachzuweisen. Salpetersäure von 1,35 und völlig frei von NO_4, auch nur mit wenigen Raumtheilen Wassers vermischt, bläut den Jodkaliumkleister nicht mehr sofort; die gleiche Säure, mit dem 100fachen Volumen Wassers verdünnt, thut dies natürlich noch weniger; rührt man aber das Gemisch mit einem Zink- oder Kadmiumstäbchen um, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein. Tausendfach verdünnte Säure, mit etwas SO_3 versetzt, bläut unter den gleichen Umständen den Jodkaliumkleister noch sehr rasch. Dass diese Reaction auf einer durch das Metall bewerkstelligten Reduction der Salpetersäure zu salpetrichter Säure beruht, bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung. Das mit chemisch reinem Kalisalpeter u. s. w. gesättigte und durch verdünnte SO_3 angesäuerte Wasser bläut den Jodkaliumkleister nicht im Mindesten, wohl aber augenblick-

lich und bis zur Undurchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem reinen Zinkstäbchen. SO_3-haltiges Wasser mit einem Hundertel Salpetergehaltes thut dies in wenigen Sekunden, gleichbeschaffenes Wasser, welches $^1/_{1000}$ Nitrates enthält, im Laufe einer Minute.

Gemäss den Ergebnissen meiner neuern Untersuchungen vermag das Zink oder Kadmium selbst die vollkommen neutralen gelösten Nitrate, die alkalischen nicht ausgenommen, zu Nitriten zu reduciren. Wird Wasser, welches nur $^1/_{10000}$ Kalisalpeters u. s. w. enthält, mit Zinkspähnen, am besten mit amalgamirten, einige Zeit geschüttelt, so wird dasselbe, abfiltrirt und durch SO_3 etwas angesäuert, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläuen. Natürlich lassen sich auf diesem Wege noch kleinere Mengen Nitrates in Wasser nachweisen und ich will beifügen, dass bei erhöheter Temperatur die Reduction der gelösten Nitrate rascher als bei gewöhnlicher statt findet, wesshalb man am schnellsten zum Ziele gelangt, wenn das auf Nitrat zu prüfende Wasser mit etwa der gleichen Menge Zinkamalgames einige Zeit unter Umrühren erhitzt wird. Dieses Verfahren verbunden mit dem Kunstgriff des Eindampfens gestattet es, noch verschwindend kleine Mengen eines salpetersauren Salzes im Wasser aufzufinden.

Zur Analyse der Bitterstoffe.

Von

Professor **Dr. H. Ludwig.**

Um die Trennung der Bitterstoffe von den sie begleitenden Pflanzensubstanzen zu bewirken, ist unter anderen Methoden auch die Fällung durch Gerbsäure in neuerer Zeit mehrfach in Anwendung gekommen. Meines Wissens haben Homolle und Quevenne zuerst und zwar bei der Isolirung des Digitalins auf diese Trennungsmethode aufmerksam gemacht. Walz in Heidelberg benutzte dieselbe später zu demselben Zweck und fand sie hülfreich bei der Abscheidung der Bitterstoffe aus Cucumis Prophetarum L. (Prophetin), aus den Coloquinten (Colocynthin), aus Gratiola officinalis (Gratiolin), aus Bryonia (Bryonin, bei welchem schon von Brandes und Firnhaber die Fällbarkeit durch Gerbsäure beobachtet wurde), aus Convallaria majalis (Convallamarin) u. s. w.

Auch im Laboratorium meines chemisch-pharmaceutischen Instituts hat sich diese Methode hülfreich erwiesen; so gelang es meinem Assistenten Kromayer, aus dem Wermuth, Artemisia Absynthium, den

Bitterstoff (das Absynthiin) durch Gerbsäure zu isoliren, ebenso aus dem Bitterklee, Menyanthes trifoliata, das bittere Menyanthin. Als Beispiel zur Erläuterung der Methode wähle ich die Darstellung des letzteren. Der Bitterklee wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die vereinigten geklärten Auszüge werden auf dem Wasserbade etwas concentrirt und nach dem Erkalten mit einem Galläpfelaufguss versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird gesammelt, gut ausgewaschen, mit feingeschlämmtem Bleioxyd und Wasser zu dünnem Brei angerührt und das Gemenge im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Die zerriebene Masse wird nun mit Weingeist von 85 Volumprocent ausgekocht, von der filtrirten gelblichgrünen Abkochung der Alkohol abdestillirt, der wässrig weingeistige Rückstand durch Filtration von einem abgeschiedenen gallertartigen Körper befreit und die klare Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich, wenn aller Weingeist verdunstet ist, beim Erkalten als bräunlichgefärbte terpentinartige Masse ab. Diese wird mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, dann wiederholt mit reinem Aether behandelt, so lange letzterer noch etwas aufnimmt. Der Aether entzieht dem rohen Menyanthin eine grüngefärbte harzige Substanz von kratzendem Geschmack. Das im Aether unlösliche Menyanthin wird zur weiteren Reinigung in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung durch eine wässrige Lösung von reiner Gerbsäure gefällt. Der anfangs rein weisse Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin geht beim Umrühren zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Er wird mit Wasser sorgfältig abgewaschen, dann in Alkohol gelöst, die Lösung mit geschlämmtem Bleioxyd gemischt und das Ganze im Wasserbade eingetrocknet. Der feinzerriebene Rückstand wird mit Weingeist ausgekocht, die alkoholische Lösung mit Thierkohle heiss behandelt und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Das jetzt farblose Filtrat wird mit etwas Wasser versetzt und der langsamen Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich hierbei nach und nach als eine fast farblose terpentinartige Masse aus, die über concentrirter Schwefelsäure getrocknet fest wird, ohne jedoch Krystalle zu bilden. Es ist luftbeständig, reagirt völlig neutral und schmeckt intensiv und rein bitter. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte trübt sich die Mischung bald, es destillirt ein farbloses Oel über, während die Flüssigkeit in der Retorte gährungsfähigen Zucker enthält. Ein Theil des Menyanthins wird dabei in eine braune harzige Masse verwandelt. Das durch

Spaltung gewonnene Menyanthol besitzt einen angenehm bittermandelölartigen Geruch. Mit den weiteren Eigenschaften des Menyanthins will ich die Leser hier nicht behelligen, da es hier ja nur darauf ankam, die Methode an einem Beispiele zu erläutern. Herr Kromayer wird an einem anderen Orte seine Erfahrungen über diese Bitterstoffe genauer mittheilen.

Auf meine Veranlassung hat derselbe auch versucht, die gerbsauren Verbindungen des Menyanthins und Absynthiins zur Feststellung des Atomgewichts der beiden Bitterstoffe zu benutzen, was meines Wissens früher noch nicht geschehen ist, da man bisher nur aus den Spaltungsprodukten das Aequivalent dieser Stoffe zu ermitteln suchte. Zwar sind die Gelehrten über das Aequivalent der Gerbsäure selbst nicht einig, um so interessanter war aber der Versuch der Analyse solcher Bitterstofftannate, weil aus ihm möglicherweise auch die richtige Formel der Gerbsäure hervorgehen konnte.

Bei zwei Bitterstoffen hat Kromayer die gerbsauren Verbindungen sowohl, als die reinen Bitterstoffe analysirt und Zahlen erhalten, die ganz gut mit der Aequivalent-Formel $C^{18}H^{8}O^{12}$ für Gerbsäure stimmen. So für gerbsaures Menyanthin die Formel $C^{66}H^{56}O^{34} + 3\,C^{18}H^{8}O^{12}$, während die Analyse des reinen Menyanthins zur Formel $C^{66}H^{54}O^{32}$ führte.

Die Analyse des reinen Absynthiins führte zu der Formel $C^{40}H^{29}O^{9}$ und diejenige des gerbsauren Absynthiins zu $C^{40}H^{31}O^{11} + C^{18}H^{8}O^{12}$. Merkwürdig erscheint hierbei die Aufnahme von Wasser bei der Vereinigung mit Gerbsäure. Dies erinnert an die Aufnahme von Wasser bei Vereinigung zweier Salze z. B. der schwefels. Thonerde $Al^{2}O^{3}$, $3\,SO^{3} + 18\,HO$ zu Alaun $= KO, SO^{3} + Al^{2}O^{3}, 3\,SO^{3} + 18\,HO + 6\,HO$. Die gutcharakterisirten Bitterstoffe sind in der That organischen Salzen vergleichbar, in denen die Basis z. B. Zucker, die Säure ein ätherischöliger Körper von Aldehydnatur, oder ein gerbsäureartiger Körper, ein Farbstoff oder doch ein Chromogen ist. Da nun auch die Gerbsäure als ein solches organisches Salz saurer Natur angesehen werden kann (aus Zucker oder einem gummiartigen neutralen Stoffe und Gallussäure) so haben wir in den gerbsauren Bitterstoffen alaunartige Doppelsalze vor uns.

Geht man näher auf die Formel des Absynthiins ein, so ergiebt sich folgende merkwürdige Beziehung dieses Bitterstoffs zu dem ätherischen Oele des Wermuths. Dasselbe besitzt nach der Rectification über Kalk und nach der weiteren Reinigung durch fractionirte Destillation

die Formel des Laurineencamphers $C^{20}H^{16}O^2$, ist aber ein farbloses Oel von 205° C. Siedepunkt, welches über wasserfreier Phosphorsäure destillirt in das sauerstofffreie Oel $C^{20}H^{14}$ umgewandelt wird (Leblanc). Nun ist aber unser Absynthiin $= C^{40}H^{29}O^9$; dies kann geschrieben werden $C^{20}H^{16}O^4 + C^{20}H^{14}O^6 - HO$.

Unser Absynthiin ist völlig neutral, intensiv bitter, liefert keinen Zucker bei der Behandlung mit Säuren, sondern prachtvoll gefärbte Flüssigkeiten z. B. mit concentrirter Schwefelsäure ein intensiv dunkelblaues Gemisch. Luck's Absynthiin hingegen reagirt sauer und soll die Formel $C^{16}H^{10}O^4 + HO$ haben. Ebensogut, ja noch besser passt die Formel $C^{20}H^{14}O^6$. Es scheint also hier eine Alkoholfamilie vorzuliegen!

Dem Aethylen C^4H^4, Alkohol $C^4H^6O^2$, Aldehyd $C^4H^4O^2$ und der Essigsäure $C^4H^4O^4$ würden in der Absynthiumgruppe entsprechen:

Sauerstofffreies Wermuthöl $= C^{20}H^{14}$, sauerstoffhaltiges Wermuthöl $= C^{20}H^{16}O^2$, unser neutrales Absynthiin (als Aldehyd der Absynthiumgruppe) $= C^{20}H^{14}O^4$ und Luck's Absynthiin $= C^{20}H^{14}O^6$ (entsprechend der Essigsäure).

Die Analogie ist nicht vollständig, da dem Aldehyd $C^4H^4O^2$ nicht $C^{20}H^{14}O^2$, sondern $C^{20}H^{14}O^4 = \frac{C^{20}H^{16}O^4 + C^{20}H^{14}O^6}{2} - HO$ und der Essigsäure $C^4H^4O^4$ nicht $C^{20}H^{14}O^4$ sondern $C^{20}H^{14}O^6$ parallel geht. Wie Aldehyde reducirt aber das Absynthiin rasch die Silberlösung und säuert sich wohl bei dem Versuch der Abscheidung, worauf es nicht mehr als solches, sondern als das Luck'sche Produkt erhalten wird. Unser Absynthiin liesse sich auch als $C^{20}H^{15}O^3 + C^{20}H^{13}O^5$ ansehen, nämlich als eine Verbindung des Luck'schen sauren Absynthiins mit einer sauerstoffärmeren Säure $C^{20}H^{16}O^4$, die dann zu dem sauerstoffhaltigen Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^2$ in der Beziehung einer Säure zu ihrem Aldehyd stünde.

Wie dem auch sei, die Untersuchungen Kromayers über das Wermuthbitter haben das wichtige Resultat geliefert, dass die unter dem Namen Bitterstoffe zusammengestellten Pflanzenstoffe aldehydartige Körper beherbergen, die sich während der Darstellung unter Einfluss der Luft rasch verändern, sich säuern, verharzen, sich färben. Darum müssen bei ihrer Abscheidung alle langwierigen Proceduren, energisch einwirkende Säuren und Basen so viel als möglich vermieden, so wie frische Pflanzentheile zu ihrer Gewinnung benutzt werden.

Vom Menyanthin nur noch dies, dass es mit dem Pinipikrin von Kawalier gleiche procentische Zusammensetzung und ähnliche Eigen-

schaften besitzt. Das Nähere über diese Bitterstoffe wird Kromayer an geeignetem Orte veröffentlichen und durch Zahlenangaben obige Formeln rechtfertigen. Hier war es mir nur darum zu thun, auf eine gute Methode zur Gewinnung und zur Ermittelung ihrer rationellen Zusammensetzung aufmerksam zu machen. Wie allem Neuen kleben auch dieser Methode noch Mängel an, die, durch Versuche andrer Chemiker aufgefunden, sich beseitigen lassen werden.

Einige nützliche Apparate.

Von

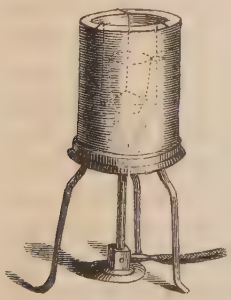
Professor **O. L. Erdmann.**

(Briefliche Mittheilung).

a) Meine Exsiccatoren sind umgekehrte Glocken, mit dem Knopfe in ein Holzklotz gesetzt und mit Zinnplatten mit Knöpfen bedeckt. Für den Luftwechsel kann man, so wie es die Figur zeigt, ein mit Chlorcalcium oder Kalkhydrat gefülltes Röhrchen unten am Deckel befestigen. In dem Falle muss derselbe auf seiner unteren Seite einen Ring oder drei Füsse zum Schutze des Röhrchens erhalten. Zur Aufnahme der Schwefelsäure dienen mir die bekannten Berliner Porzellangefässe. Auf das in der Mitte derselben befindliche Rohr stecke ich ein Messinggestell mit Messingdrahtnetz, auf das man glühende Tiegel etc. setzen kann.

Fig. 3.

Fig. 4.



b) Beim Glühen, Aufschliessen u. s. w. bediene ich mich mit grossem Vortheile kleiner Thonessen (Fig. 4), in welchen der Tiegel auf einem Triangel von Platindraht steht, der an Platin- oder auch Eisendrähten aufgehängt ist. Die Essen haben 115 Mm. Höhe und 70 Mm. Durchmesser im Lichten. Die Wandung ist 8 Mm. dick. Ich schliesse gewöhnlich — bei sehr starkem Gasdrucke freilich — unter Anwendung der genannten Thonessen über der einfachen Bunsen'schen Lampe auf.

Fig. 5.

Auch zur Schalenfeuerung sind Thonöfchen recht praktisch. Sie dienen natürlich nur dazu die Gasflamme ruhig zu erhalten. Fig. 5 stellt ein solches Oefchen dar. Den gewöhnlichen lasse ich 19 Cm. Höhe, ebensolchen Durchmesser und 10 Cm. Durchmesser des zur Aufnahme der Schale bestimmten Ausschnittes geben.

Zur Analyse gasreicher, in Flaschen oder Krügen befindlicher Flüssigkeiten.

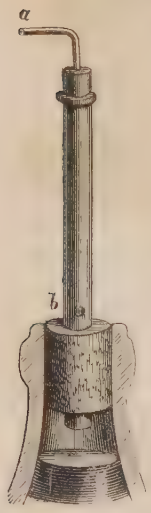
Von

Professor **Fr. Rochleder.**

(Briefliche Mittheilung.)

a. Beim Oeffnen zu analysirender, in Flaschen oder Krügen eingeschlossener natürlicher oder künstlicher Mineralwasser oder anderer gasreicher Flüssigkeiten ereignet es sich oft, dass beim Oeffnen des Korkes ein Antheil des Gases entweicht und sich der Bestimmung entzieht. Ich habe mir nun ein sehr einfaches Verfahren ausgemittelt, diesem Uebelstande abzuhelfen. Ich nehme einen Korkbohrer und verschliesse ihn oben mit einem durchbohrten, eine Glasröhre tragenden Korke. In dem Korkbohrer ist seitlich eine Oeffnung b (s. Fig. 6) angebracht. Wird der Korkbohrer in dem Korke der Flasche eingebohrt, so stemmt er ein Stück aus, ohne dass Luft aus oder eindringt. Nachdem man nun bei a die Glasröhre mit den geeigneten Apparaten verbunden, drückt man den Korkbohrer tiefer ein, und zwar so tief, dass die Oeffnung b unter die untere Fläche des Pfropfens zu stehen kommt, ohne das Niveau der Flüssigkeit zu erreichen. Jetzt tritt das Gas durch b ein und durch a aus. Es versteht sich von selbst, dass man auch durch zwei solcher Bohrer, wovon einer bis tief in die

Fig. 6.



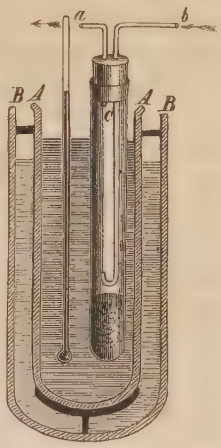
Flüssigkeit gesenkt wird, in den Stand gesetzt ist, einen Gasstrom durch das Wasser gehen zu lassen, um ein gelöstes Gas durch ein zweites zu verdrängen.

Apparat zum Trocknen bei bestimmten Temperaturgraden.

Von demselben.

Zum Trocknen oder zur Wasserbestimmung bei bestimmten Temperaturgraden bediene ich mich folgender Vorrichtung.

Fig. 7.



In einem Cylinder B von Kupferblech, 6 Zoll hoch und 3 Zoll im Durchmesser, welcher eine entsprechende Menge Oel enthält, wird eine Hülse A eingesetzt (und durch eine Klammer gehalten), die Quecksilber enthält. In dieses Quecksilber taucht ein Thermometer und das Glasrohr c, worin sich die zu trocknende Substanz befindet. Auf diesem Rohre ist das Gewicht desselben mit dem Diamant notirt. Durch einen doppelt durchbohrten Pfropf (von vulkanisirtem Kautschuk) senkt man 2 Glasröhrchen. Das tiefer hinabreichende wird, nachdem es durchgesteckt ist, aufwärts gebogen und bei b mit den das zugeleitete Gas (Wasserstoff, Kohlensäure, Luft etc.) trocknenden Apparaten verbunden. Bei a wird ein Chlorcalciumrohr angebracht. Man trocknet in diesem Apparate sehr schnell und gut. Durch Wägen des mit a verbundenen Chlorcalciumrohrs erfährt man die Gewichtsverluste der Substanz von Grad zu Grad, wenn man will. Das Stäuben wird gänzlich vermieden, da der Gasstrom die Substanz nicht in die Höhe treiben kann. Aus dem Quecksilber gezogen, ist das Rohr c rein; man kann die Substanz daraus auf ein Schiffchen oder sonst wohin zum Wägen bringen oder durch Zurückwägen des entleerten Röhrchens ihr Gewicht erfahren.

Ueber die in den Belgischen Zinkhütten gebräuchliche Titrirmethode zur Bestimmung des Zinkgehalts der Erze.

Von

C. Groll.

Chimiste de la Société anonyme de Corphalie (Belgique).

Die Methode, welche nachfolgend beschrieben werden soll, ist zuerst in Deutschland im Erdmann'schen Laboratorium zu Leipzig in An-

wendung gekommen und von Dr. C. Künzel und mir in den belgischen Zinkhütten allgemein eingeführt worden.

Das Verfahren zur Zinkbestimmung eines Erzes (Galmei, Blende, zinkische Ofenbrüche etc.) ist folgendes.

Man löst bei reichen Erzen 0,5 Grm., bei ärmeren 1 Grm. des feingeriebenen und trockenen Erzpulvers in einem kleinen Kolben in Salzsäure und etwas Salpetersäure unter Erwärmen auf, verjagt den Ueberschuss der Säuren durch Abdampfen, setzt darauf etwas Wasser, und sodann Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu. Man filtrirt in ein Becherglas und wäscht den Rückstand mit lauem Wasser und Ammonflüssigkeit nach, bis man im ablaufenden Waschwasser mit Schwefelammonium keine weisse Trübung von Schwefelzink mehr bekommt.

Das in dem Eisenoxydhydrat zurückbleibende Zinkoxyd wird vernachlässigt, da seine Menge höchstens 0,3 — 0,5 Procent beträgt, und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Ammonflüssigkeit die Methode sehr verlängern würde.

Die Zinkbestimmung der ammoniakalischen Lösung geschieht mittelst einer titrirten Schwefelnatriumlösung. Die Methode kommt somit in dieser Hinsicht überein mit der von Schaffner, unterscheidet sich von dieser aber wesentlich durch die Art, wie die beendigte Ausfällung des Zinks durch das Schwefelnatrium erkannt wird.

Die Bereitung der Schwefelnatriumlösung nimmt man am besten vor, indem man 100 Grm. kryst. Schwefelnatrium in 1000—1200 Grm. Wasser auflöst.

Zur Titrirung dieser Schwefelnatriumlösung löst man 10 Grm. chemisch reines Zink in reiner Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser zu 1 Litre. Jeder CC. dieser Lösung entspricht 0,01 Gramm Zink.

Man lässt alsdann aus einer Mohr'schen Quetschhahnbürette eine genau abzumessende Menge, und zwar etwa 30 — 50 CC., der titrirten Zinklösung in ein Becherglas laufen, setzt Ammonflüssigkeit zu bis das sich ausscheidende Zinkoxyd wieder gelöst ist, und alsdann 400—500 CC. destillirtes Wasser; hiernach lässt man aus einer andern Bürette die zu titrirende Schwefelnatriumlösung so lange zulaufen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht, rührt alsdann die Flüssigkeit mit einem Glasstabe tüchtig um, bringt einige Tropfen davon auf eine glatte, weisse Porzellanplatte und setzt einen Tropfen reine verdünnte Nickelchlorürlösung in der Weise zu, dass er in die Mitte der auf der Porzellanplatte etwas ausgebreiteten Flüssigkeit kommt. Ist noch nicht alles Zink durch die Schwefelnatriumlösung gefällt, so bleibt der äusere Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, und in diesem Falle

fährt man mit dem Zusatze von Schwefelnatrium fort unter zeitweisem Probiren, bis sich um den Rand des Nickelchlorürtropfens eine grauschwärzliche Färbung zeigt. Die Reaction ist alsdann beendigt, alles Zink ausgefällt und etwas Schwefelnatrium im Ueberschuss. Man behält die Färbung des Nickelchlorürtropfens im Auge, da sie bei spätern Versuchen als Anhaltspunkt dienen muss. Zur Ueberzeugung, dass alles Zink ausgefällt ist, kann man einige Zehntel CC. Schwefelnatriumlösung mehr zusetzen, wonach alsdann die Färbung des Nickelchlorürtropfens stärker schwarz werden muss. Man notirt die verbrauchten CC. Schwefelnatriumlösung und wiederholt den Versuch, indem man die nöthige Menge Schwefelnatrium weniger 1 CC. auf ein Mal zulaufen lässt und hierauf mit 0,2 CC. bis zur Endreaction geht. Diesen letzteren Versuch nimmt man als den richtigen an.

Bei der Titrirung der ammoniakalischen Auflösungen der Zinkerze verfährt man auf dieselbe Weise und wiederholt den Versuch, wie bei der Titrestellung des Schwefelnatriums, so dass man bis auf 1 CC. auf ein Mal zusetzt und alsdann mit Zusätzen von je 0,2 CC. weiter bis zur Endreaction geht. Man nimmt alsdann ebenfalls den letzten Versuch als den richtigen an. Aus der nun genau bestimmten Menge der Schwefelnatriumlösung lässt sich — da ihr Wirkungswerth bekannt ist — der Zinkgehalt leicht berechnen.

Hat man bei der Titrirung etwas zu viel Schwefelnatrium zulaufen lassen, so kann man mit der titrirten Zinklösung zurückgehen, bis man den richtigen Punkt getroffen hat.

Um gute und übereinstimmende Resultate zu erhalten, muss man die Analysen immer auf dieselbe Weise ausführen, und stets das gleiche Volum von Wasser und Reagentien anwenden.

Für rohen Galmei und arme Blenden nimmt man gewöhnlich 30 bis 35 CC. Zinklösung zur Titrestellung des Schwefelnatriums, bei geröstetem Galmei und reichen Blenden 50—55 CC. Die Schwefelnatriumlösung muss vor jeder Versuchsreihe von neuem titrirt werden.

Enthalten die Erze Kupfer, was bei Blenden häufig vorkommt, so bestimmt man durch einen vorhergehenden Versuch die Anzahl der CC. Schwefelnatrium, welche erforderlich sind, um das Kupfer auszufällen und zieht sie bei der beendigten Zinkanalyse ab. Man lässt in diesem Falle auch eine geringe Modification der Methode eintreten, indem man die mit Nickelchlorür zu probirenden Tropfen durch ein kleines Filter auf die Porzellanplatte gelangen lässt. Der schädliche Einfluss des Schwefelkupfers auf die Nickelreaction wird hierdurch vermieden.

Wenn die Kupfermenge mehr als 2 Proc. beträgt, so fällt man das Kupfer aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt das Zink in dem Filtrate, nachdem dasselbe unter Zusatz von etwas Salpetersäure verdampft, die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt und nach obiger Angabe mit Ammon behandelt worden ist. Bei Anwesenheit von Mangan in den Erzen, lässt man die Auflösung des Erzes in Säuren nach dem Zusatz von Ammonflüssigkeit und Wasser in gelinder Wärme auf dem Sandbade längere Zeit digeriren, bevor man filtrirt. Das Mangan scheidet sich alsdann vollständig als Oxyd ab.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

1. Ueber die Einwirkung von Stickoxydgas auf Eisenoxydullösungen.

Von

Dr. W. Kalle und **W. Prickarts.**

Vor einiger Zeit theilte Herr E. Lenssen [1]) die Beobachtung einer eigenthümlichen Farbenreaction mit, welche in Kupferoxydul - Lösungen durch Untersalpetersäure entsteht. Die Thatsache, dass Stickstoffoxydgas keine Farbenveränderung in den Kupferoxydul-Lösungen bewirkt, veranlasste ihn, das Verhalten von Eisenoxydul-Lösungen gegen Untersalpetersäure und Stickstoffoxydgas zu untersuchen.

Er leitete reines Stickstoffoxydgas durch frisch bereitete, vor der Luft geschützte Eisenoxydul-Lösung und erhielt jene dunkelbraune Färbung, welche Untersalpetersäure so leicht in Eisenoxydul-Lösungen erzeugt, nicht. Herr Lenssen schliesst daraus, dass die Beobachtungen von Peligot über die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Eisenoxydul-Lösungen irrig seien, und dass die Eisenoxydul - Lösungen, ebenso wie die des Kupferoxyduls, nur durch Untersalpetersäure eine Farbenveränderung erleiden.

Von Herrn Geh. Hofrath Prof. Fresenius dazu aufgefordert, haben wir die von Herrn Lenssen angestellten Versuche wiederholt und theilweise ergänzt.

---

[1]) Journ. f. pract. Ch. B. 82. p. 50 ff.

So weit die oben angeführte Mittheilung das Verhalten der Kupferoxydul-Lösungen betrifft, können wir sie vollkommen bestätigen. Das Verhalten von Eisenoxydul-Lösungen gegen Stickstoffoxyd fanden wir aber ganz mit den Angaben von Peligot übereinstimmend.

Stickstoffoxydgas wurde durch Uebergiessen von zerschnittenem Kupferblech mit Salpetersäure von 1,2 sp. G. dargestellt. Das Gas strömte zuerst durch eine Waschflasche mit Kalilauge, dann durch zwei U-förmige Röhren mit Wasser, und gelangte endlich in eine an fünf Stellen fein ausgezogene Glasröhre, wie sie Bunsen zum Aufsammeln von Gasen empfiehlt. Nachdem die Entwicklung etwa eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde die ausgezogene Röhre erst an der Ausströmungs- dann an der Einströmungsöffnung durch Schraubenquetschhähne verschlossen und die zwischen den ausgezogenen Stellen liegenden Röhrentheile von einander abgeschmolzen. So erhielten wir vier an beiden Enden zugeschmolzene, mit Stickstoffoxydgas gefüllte Röhrchen. Diese wurden eine Stunde lang auf weissem Papier liegen gelassen, um eine Farbenveränderung im Innern beobachten zu können. Bei einem dieser Röhrchen zeigte sich nämlich in den ersten Sekunden nach dem Zuschmelzen eine deutlich erkennbare Röthung des Gases in der einen Spitze, hervorgebracht durch Luft, welche durch eine kaum sichtbare Oeffnung, die in der ausgezogenen Spitze geblieben war, eintrat. Der Inhalt der übrigen Röhrchen blieb vollkommen farblos. Dies und die Art, in welcher das Gas gewaschen worden war, gab uns die Ueberzeugung, dass unser Stickstoffoxydgas frei war von Untersalpetersäure. Aus den Röhrchen liessen wir das Gas in eine Absorptionsröhre über Quecksilber aufsteigen, nachdem diese Röhre vorher einigemal mit Kohlensäure gefüllt und unter Quecksilber wieder davon entleert worden war. Zu dem Gase fügten wir dann einige Kubikcentimeter einer ausgekochten Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak. Die Flüssigkeit färbte sich an der Oberfläche augenblicklich schwarzbraun und absorbirte, indem sie sich immer mehr färbte, in kurzer Zeit alles Stickstoffoxydgas, bis auf einen sehr kleinen Rest. Dieser Gasrückstand war zu gering, um näher untersucht zu werden, doch kann er wohl nur Stickstoff oder Stickstoffoxydul — entstanden durch die weitergehende Desoxydation der Salpetersäure durch Kupfer — gewesen sein.

So war durch Synthese die Entstehung der dunkelbraunen Flüssigkeit aus Eisenoxydul-Lösung und Stickstoffoxydgas erwiesen. Aber auch die Analyse bestätigte uns die Angaben von Peligot.

In eine sehr concentrirte, mit rauchender Salzsäure angesäuerte Eisenoxydul-Lösung wurde Stickstoffoxydgas geleitet, welches mit den

oben angegebenen Vorsichtsmassregeln bereitet und gereinigt war. Die entstandene schwarzbraune Lösung liessen wir in ein evacuirtes Kochfläschchen steigen [1]). Die Lösung wurde dort ausgekocht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Das Gas war Stickstoffoxyd d. h. es war farblos, wurde bei Zutritt von Luft roth, und war durch Eisenoxydul-Lösung absorbirbar. Wäre nun in der dunkelbraunen Lösung Untersalpetersäure enthalten, so müsste, wenn Stickstoffoxydgas entweichen sollte, die Eisenoxydul-Lösung theilweise oxydirt worden sein. Davon aber war nichts zu bemerken.

Die dunkelbraune Lösung enthält daher eine Verbindung, welche beim Erhitzen in Stickstoffoxydgas und Eisenoxydulsalz zerfällt.

Herr Lenssen knüpft an die Darlegung der Resultate seiner Versuche eine Betrachtung über die Anwendung der fraglichen Reaction zur Erkennung von Salpetersäure, Untersalpetersäure etc. und ist der Ansicht, dass die Zersetzbarkeit der Untersalpetersäure durch Wasser der innere Grund sei, aus welchem man die Reaction in concentrirten und starksauren Lösungen leichter hervorbringen kann, als in verdünnten. Diese Ansicht können wir natürlich nicht theilen. Wir haben uns überzeugt, dass die dunkelbraune Färbung auch in neutralen und stark verdünnten Eisenoxydul-Lösungen deutlich hervortritt, wenn man Stickstoffoxydgas hineinleitet, und dass man bei der Prüfung auf Salpetersäure nur desshalb stark saure und concentrirte Eisenoxydul-Lösungen anwendet, damit die Salpetersäure erstens aus ihren Salzen abgeschieden und zweitens schneller in Stickstoffoxyd verwandelt werden kann.

---

2. Ueber die Bestimmung des Eisenoxyds durch directe Titrirung.

Von

R. Fresenius.

Bekanntlich hat man wiederholt in Vorschlag gebracht, das Eisen dadurch maassanalytisch zu bestimmen, dass man es in Form des Oxyds oder Chlorids bringt, dies durch ein Reductionsmittel in Oxydul oder Chlorür überführt, und die Menge des hierzu nöthigen Reductionsmittels direct oder indirect bestimmt.

---

[1]) Wir bedienten uns hier des von Schlösing zur Bestimmung von Salpetersäure construirten Apparates.

Von den vielerlei in dieser Richtung gemachten Vorschlägen habe ich keinen einzigen wirklich praktisch gefunden, weder die älteren noch die neuerdings von Fr. Mohr [1]) gemachten, wie ich dies bereits in der so eben erschienenen ersten Lieferung der 5ten Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse angeführt habe.

Brauchbar und wirklich empfehlenswerth erscheint mir dagegen folgende Modification der vielen auf der Anwendung des Zinnchlorürs beruhenden Methoden. Ich habe dieselbe zwar a. a. O. bereits aufgeführt, theile sie aber hier nochmals mit, um alsdann ihre vollständige Begründung folgen zu lassen.

Man gebraucht zur Ausführung der Methode:

a) Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte.

Man stelle dieselbe dar, indem man 10,03 Grm. feinen Klavierdraht, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schiefliegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, den Chlorüberschuss durch längeres gelindes Kochen vollständig entfernt, und die Lösung schliesslich auf 1 Liter verdünnt.

b) Eine klare Lösung von Zinnchlorür. Ihre Concentration sei der Art, dass man mit einem Volum derselben etwa $^1/_2$ bis 1 Volumen der Eisenchloridlösung reduciren kann.

c) Eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,005 Grm. Jod in 1 CC. enthält. Genau braucht der Jodgehalt derselben nicht bekannt zu sein.

Die Operationen folgen sich nun wie nachstehend angegeben.

1. Man messe 1 oder 2 CC. der Zinnchlorürlösung ab, füge etwas Stärkekleister, dann von der Jodlösung zu, bis die Flüssigkeit bleibend blau wird. Das verbrauchte Quantum notirt man. Zu 1 CC. Zinnchlorürlösung wird man etwa 2 bis 4 CC. Jodlösung gebrauchen.

2. Man misst 10 CC. der Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt den kleinen, die Flüssigkeit enthaltenden Kolben, am besten auf einer Eisenplatte, bis die Flüssigkeit zum Sieden kommt. Man setzt alsdann von der Zinnchlorürlösung anfangs grössere, allmählich kleinere Mengen in entsprechenden Zeitabschnitten aus einer Bürette zu, während man die Flüssigkeit stets in gelindem Sieden erhält. Die gelbe Farbe wird in dem Maasse heller, als die Reduction fortschreitet. Gegen Ende setzt man die Zinnchlorürlösung tropfenweise zu, und gestattet derselben genügende Zeit zur Einwirkung. Es gelingt so leicht, den Punkt der gänzlichen Reduction zu treffen, ohne dabei einen irgend er-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 257.

heblichen Ueberschuss von Zinnchlorür zuzufügen, denn der Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose lässt sich gut erkennen. — Man kühlt nun den Inhalt des Kölbchens ab, fügt etwas Stärkekleister und dann aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung zu, bis bleibende Bläuung eintritt. Die Menge der verbrauchten Jodlösung gibt nach dem aus 1. bekannten Verhältniss die Quantität der im Ueberschuss zugesetzten Zinnchlorürlösung an.

Zieht man letztere von der im Ganzen gebrauchten Zinnchlorürlösung ab, so erfährt man die Menge derselben, welche erforderlich ist, um 0,1 Grm. Eisen aus Oxyd in Oxydul überzuführen.

3. Nachdem man nun den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung kennen gelernt hat, kann man mit derselben unbekannte Eisenmengen ermitteln, indem man diese in salzsaure Lösung bringt, etwaiges Chlorür mit Hülfe von chlorsaurem oder übermangansaurem Kali in Chlorid verwandelt, aus der Lösung jede Spur freien Chlors entfernt, schliesslich auf die hinlänglich concentrirte Eisenchloridlösung die Zinnchlorürlösung genau nach der in 2 beschriebenen Methode bis zur Entfärbung einwirken lässt, und einen etwaigen Zinnchlorürüberschuss mit Jodlösung ermittelt. Aus dem Volum der zur Reduction verbrauchten Zinnchlorürlösung ergibt sich alsdann der Eisengehalt durch eine einfache Regel-de-tri-Rechnung. Gesetzt, 15 CC. der Zinnchlorürlösung entsprechen 0,1 Grm. Eisen (d. h. sind hinlänglich, um 0,1 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls überzuführen), und zur Reduction der unbekannten Menge Eisenoxyd habe man 12 CC. Zinnchlorür gebraucht, so enthält letztere 0,08 Grm. Eisen, denn

$$15 : 0{,}10 = 12 : 0{,}08.$$

Nachdem ich so die fertige Methode vorausgeschickt, lasse ich die Versuche folgen, durch welche ich mich von der Richtigkeit aller ihrer Grundlagen und von der Genauigkeit ihrer Resultate überzeugt habe.

a) Zunächst studirte ich, welcher Grad von Uebereinstimmung sich erzielen lässt, wenn man bei Gegenwart von freier Salzsäure Zinnchlorürlösung auf Eisenchloridlösung in der oben angegebenen Weise in Siedhitze wirken lässt und hierbei nur die Entfärbung der Lösung als Indicator benutzt.

Die verwendete Eisenchloridlösung enthielt in 10 CC. 0,1995 Grm. Eisen. Die bei jedem Versuche zugesetzte Menge Salzsäure wurde nicht abgemessen. Die Quantität der Zinnlösung, welche erforderlich war, um

bei verschiedener Verdünnung der Eisenchloridlösung vollständige Entfärbung zu bewirken, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Eisenchlorid-lösung.	Wasser.	Zinnchlorür-lösung.
CC.	CC.	CC.
10	—	19,10
10	—	19,10
10	—	19,10
10	10	19,15
10	20	19,17
10	30	19,20
10	40	19,20
an einem anderen Tage:		
10	—	19,75
10	—	19,77
10	—	19,80
10	100	20,00
10	150	20,05

Die Uebereinstimmung der verbrauchten Mengen war somit, wenn die Umstände gleich waren, eine durchaus befriedigende. Stieg aber der Grad der Verdünnung, so stieg auch die Menge der Zinnchlorürlösung ein wenig, einfach desshalb, weil alsdann der Uebergang in's vollkommen Farblose nicht ganz so scharf erkannt werden konnte, als bei grösserer Concentration.

b) Es handelte sich nun darum, diese Quelle einer geringen Ungenauigkeit zu beseitigen, um die Methode nicht nur für technische, sondern auch für wissenschaftliche Zwecke anwendbar zu machen. Hierzu bot sich ein bequemes Mittel in der Art dar, dass man den etwaigen kleinen Ueberschuss des Zinnchlorürs mit Hülfe von Jodlösung ermittelte und in Abzug brachte. Begreiflicherweise braucht man hierzu keineswegs den Gehalt der Jodlösung an freiem Jod, sondern nur ihre Wirkung auf die zur Verwendung kommende Zinnchlorürlösung zu kennen. Nun ist es zwar bekannt, dass die Wirkung freien Jods auf Zinnchlorür in saurer Lösung keine durchaus constante ist, sondern dass sich dabei der Einfluss der Verdünnung und des grösseren oder geringeren Ueberschusses von Salzsäure bemerklich macht. Die folgenden Versuche werden aber zeigen, dass diese Schwankungen ohne allen merkbaren Einfluss auf das Resultat sind, wenn, wie im vorliegenden Falle, nur ganz geringe Jodmengen zur Verwendung kommen. Folgende Quantitäten einer Auflösung von Jod in Jodkalium, welche in 1 CC. 0,005 Grm.

freies Jod enthielt, waren erforderlich, um unter den aus der nachstehenden Uebersicht sich ergebenden Verhältnissen die Jodamylum-Reaction hervorzurufen:

Zinnchlorür.	Wasser.	Salzsäure von 1,12 sp. Gew.	Dünner Stärkekleister.	Jodlösung.
CC.	CC.	CC.	CC.	CC.
3	1	1	2	6,30
3	1	4	2	6,15
3	—	10	2	5,95
3	30	1	2	6,30
3	50	4	2	6,35
3	150	15	5	6,42

Man ersieht, dass ein sehr starkes Vorwalten von Salzsäure bei mangelnder Verdünnung die Jodmenge etwas verringert. Lässt man nun selbst die grösste Differenz gelten und bezieht sie auf 0,5 CC. Zinnchlorürlösung (denn mehr wird man, wenn nur mit einiger Vorsicht gearbeitet wird, nie im Ueberschuss haben), so erhält man im Minimum 0,99 CC. und im Maximum 1,10 CC. Jodlösung, oder — bezogen auf Zinnchlorürlösung unter der Annahme, dass 2 CC. Jodlösung 1 CC. Zinnchlorür entsprechen, eine Differenz von 0,05 CC. Zinnchlorürlösung. — Dieser Unterschied, so gering er auch ist, wird doch bei Ausführung der Methode noch ungleich kleiner sein, da die Verhältnisse, unter welchen man die Jodlösung einwirken lässt, nie so verschieden sind, als ich sie bei obigen Versuchen absichtlich herbeigeführt habe.

c) Die folgenden Versuche werden nun beweisen, dass man mit Hülfe der in b) besprochenen Correction den nachtheiligen Einfluss der Verdünnung, den wir in a) beobachteten, ganz ausschliessen kann. Die Operation wurde genau so ausgeführt, wie ich es oben beschrieben habe, d. h. nachdem Zinnchlorür zugesetzt war bis zu völliger Entfärbung, kühlte man die Flüssigkeit rasch ab, versetzte mit dünnem Stärkekleister und fügte Jodlösung zu bis zur Bläuung.

Es wurden verwendet:

	Eisenchlorid-lösung.	Wasser.	Zinnchlorür-lösung.	Jodlösung.
	CC.	CC.	CC.	CC.
1.	10	—	20,6	0,20
2.	10	100	20,7	0,30
3.	10	200	20,85	1,40

39,7 CC. Jodlösung entsprachen 10 CC. Zinnchlorür. Berechnet man hiernach die Zinnchlorürmengen, welche im Ueberschuss vorhanden waren,

und zieht sie von den zugesetzten Quantitäten ab, so erhält man für 10 CC. Eisenchlorid

bei 1. 20,55 CC. Zinnchlorür
„ 2. 20,62 „ „
„ 3. 20,50 „ „

welche Zahlen so übereinstimmend sind, als man es nur wünschen kann.

d) Es handelte sich nun darum, die Methode anzuwenden zur Bestimmung einer unbekannten Eisenmenge, und ihr Resultat zu vergleichen mit dem einer durchaus bewährten Methode.

Die zur Titerstellung dienende Eisenchloridlösung enthielt in 10 CC. 0,1 Gr. Eisen.

1 CC. Zinnchlorür entsprach 3,62 CC. Jodlösung.

Es erforderten:

1. 9,97 CC. obiger Eisenlösung 11,60 CC. Zinnchlorür und 1,23 CC. Jodlösung.

2. 9,87 CC. Eisenlösung 11,26 CC. Zinnchlorür und 0,44 CC. Jodlösung.

10 CC. Eisenchloridlösung, enthaltend 0,1 Grm. Eisen, erforderten somit

nach 1. . . 11,294 CC. Zinnchlorür
„ 2. . . 11,287 „ „
im Mittel . 11,2905 „ „

3,8204 Grm. Brauneisenstein wurden nun mit rauchender Salzsäure erwärmt, die Lösung nach vollständiger Zersetzung verdünnt, filtrirt und auf 500 CC. gebracht.

a) 100 CC. erforderten 43,69 CC. Zinnchlorür und 0,26 CC. Jodlösung, —

b) 100 CC. erforderten 44,15 CC. Zinnchlorür und 2,12 CC. Jodlösung.

Es entsprachen somit 100 CC. der Eisensteinlösung

nach a) . . 43,62 CC. Zinnchlorür
„ b) . . 43,57 „ „
im Mittel . 43,60 „ „

und der Ansatz

$$11{,}2905\ SnCl : 0{,}1\ Fe. = 43{,}60 : x$$

gibt 0,3862 Eisen in 100 CC., oder 50,54 Proc. Eisen im untersuchten Eisensteine.

Durch sorgfältige Titrirung mittelst Chamaeleonlösung ergab sich 50,58 Procent.

Die Methode liefert somit durchaus befriedigende Resultate. Sie ist rasch ausführbar und bequem. Das einzige Missliche ist die Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung, welche es nothwendig macht, ihren Wirkungswerth bei jeder Versuchsreihe neu festzustellen, eine Unbequemlichkeit, die dann besonders hervortritt, wenn man nur eine Eisenbestimmung zu machen hat, die aber ziemlich verschwindet, sofern es sich um eine Reihe von an einem Tage vorzunehmenden Bestimmungen handelt.

Um in Betreff des Grades der Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung eine deutliche Vorstellung zu geben, theile ich schliesslich den Titer einer und derselben Zinnchlorürlösung an verschiedenen Tagen mit. Es erforderten 10 CC. Eisenchloridlösung

am ersten Tage	. . . .	19,10 CC.	SnCl.
„ dritten „	. . . .	19,65 „	„
„ vierten „	. . . .	19,75 „	„
„ sechsten „	. . . .	20,50 „	„

---

3. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure.

Von

R. Fresenius.

Erste Abtheilung.

Es sind in dem letzten Decennium so viele Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure in Vorschlag gekommen, dass es mir nützlich schien, eine kritische Prüfung der Anwendbarkeit und Genauigkeit der einzelnen vorzunehmen. In dieser ersten Abtheilung bespreche ich.

a) Die Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.

Die auf dieser Grundlage beruhenden Methoden setzen alle voraus, dass ein salpetersaures Salz, freie Salzsäure und überschüssige Eisenoxydulsalz- oder Eisenchlorür-Lösung in der Art auf einander wirken, dass Stickoxyd entweicht und 3 Aeq. Sauerstoff der Salpetersäure zur Oxydation des Eisenoxyduls verwendet werden. Es ist mir von gewichtiger Seite bei einer Unterredung über diese Methoden der Einwurf gemacht worden, die Richtigkeit dieser Voraussetzung sei nicht bewiesen. Obgleich ich nun entgegnen könnte, in der Richtigkeit der Resultate der

auf der fraglichen Basis beruhenden Methoden liege schon der Beweis, dass die Grundlage ebenfalls richtig sei, so hielt ich es doch für geboten, die Frage durch ganz directe Versuche zu entscheiden.

Ich brachte zu dem Ende in einen 200 CC. fassenden, am Halse ausgezogenen Kolben 1 Grm. Salpeter und etwa 100 CC. Wasser, verschloss ihn luftdicht mit einem Kautschukschlauch, dessen anderes Ende mit einem Gasentbindungsrohr in Verbindung stand. In der Mitte des letzteren war ein Stück dünnen Kautschukschlauches eingeschaltet, der mit einem Quetschhahn luftdicht abgeschlossen werden konnte. Das Wasser wurde nun zum lebhaften Kochen erhitzt und dieses fortgesetzt, bis die Salpeterlösung ganz concentrirt geworden und alle Luft ausgetrieben war. Gegen Ende der Operation brachte man das Ende des Gasentwicklungsrohres in eine Auflösung von 100 Grm. Eisenvitriol in 400 Grm. Salzsäure von 25 Proc. Chlorwasserstoff. Ich schloss nun den Quetschhahn, nahm die Lampe weg und liess nach kurzem Abkühlen so viel von der sauren Eisenlösung zurücksteigen, dass der Kolben etwas über die Hälfte gefüllt war, schloss dann den Schlauch mit den Fingern, erhitzte den Kolben, dessen Inhalt sehr bald die bekannte braunschwarze Farbe annahm, wieder und unterliess das Zusammenpressen des Schlauches, sobald sich ein Druck des Gases von innen nach aussen zu erkennen gab. Das Ende des Gasleitungsrohres blieb stets unter dem Flüssigkeitsspiegel und war mittlerweile unter die Mündung eines mit der gleichen sauren Eisenlösung ganz angefüllten Cylinders gebracht worden. Das austretende Stickoxydgas schwärzte sogleich die Eisenlösung, wurde aber nicht so rasch absorbirt, dass sich nicht bald der nur 60 CC. fassende Cylinder mit Gas gefüllt hätte. Man schloss daher den Quetschhahn, nahm die Lampe weg und bewegte den Cylinder in geeigneter Weise, um die Absorption zu beschleunigen. Sobald der Zweck erreicht war, erhitzte man von Neuem. Auf diese Weise gelang es, alles Gas, welches sich entwickelte, in dem Cylinder aufzufangen. Wäre nun neben Stickoxyd Stickoxydul oder Stickgas entstanden, so hätte ein unabsorbirbarer Gasrest bleiben müssen, aber ein solcher blieb nicht; es hatte sich daher nur Stickoxyd entwickelt.

Ich wiederholte jetzt den Versuch, aber mit der Abänderung, dass ich die Eisenlösung aus 100 Grm. Vitriol 50 Salzsäure von 25 Proc. ClH und 350 Wasser zusammensetzte. Diese schwach saure Lösung färbte sich, nachdem ich sie in den luftleeren, 1 Grm. Salpeter und etwas Wasser enthaltenden Kolben hatte zurücksteigen lassen, anfangs gar nicht, und lieferte beim Kochen längere Zeit hindurch bloss Wasserdampf. Erst als die Flüssigkeit anfing concentrirt zu werden, entwickelte

sich Gas, welches aber allmählich, ebenso wie bei dem vorigen Versuche, vollständig absorbirt wurde.

Ein dritter Versuch, bei welchem die Eisenlösung aus 100 Grm. Vitriol, 200 Grm. obiger Salzsäure und 200 Wasser bestand, lieferte ebenfalls reines, vollständig absorbirbares Stickoxydgas.

Diese Versuche zeigen, dass die oben ausgesprochene Voraussetzung richtig ist, mag viel oder wenig Salzsäure zugegen, und mögen die Lösungen concentrirt oder verdünnt sein. Dass die Reaction nur dann rasch verläuft, wenn die Lösung concentrirt und Salzsäure in gehörigem Ueberschuss vorhanden ist, war längst bekannt.

Auf der als richtig erkannten Grundlage beruhen nun 5 wesentlich verschiedene Methoden.

1.

Man erhitzt eine stark saure Eisenoxydullösung von bekanntem Oxydulgehalt mit der gewogenen Menge salpetersauren Salzes, bestimmt nach beendigter Reaction das noch als Oxydul vorhandene Eisen, findet aus der Differenz das oxydirte und berechnet aus diesem die Salpetersäure.

Es ist dies das Verfahren von Pelouze, welches mit den von mir angegebenen Modificationen [1]) ausgeführt, sehr befriedigende Resultate gibt, die ich bereits in der citirten Abhandlung mitgetheilt habe. — Misslich bei dieser Methode ist der Umstand, dass man eine grosse Menge überschüssigen Eisenoxyduls titriren muss, und hierzu gewöhnlich 60—80 CC. einer Chamäleonlösung gebraucht, von der 100 CC. etwa 1 Grm. Eisen entsprechen. Eine unmittelbare Folge hiervon ist, dass man sowohl bei Feststellung des Titers der Chamäleonlösung wie bei ihrer späteren Verwendung, nicht minder bei Abwägung des Eisens und bei dessen Lösung sehr sorgfältig arbeiten muss, wenn man genaue Resultate erzielen will. Erfüllt man diese Bedingungen, so lassen die Resultate nichts zu wünschen übrig.

2.

Man erhitzt eine abgemessene Menge einer sauren Eisenchlorürlösung, welche frei von Oxyd oder von bekanntem Gehalte daran sein muss, mit dem salpetersauren Salze und bestimmt nach beendigter Reaction das entstandene Eisenchlorid durch directe Titrirung.

C. D. Braun [2]), welcher dieses Princip zuerst anwandte, bestimmt das Eisenchlorid, indem er Jodkalium im Ueberschuss zusetzt, gelinde

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106. 217, — auch meine Anleit. zur quant. Analyse. 4te Aufl. S. 366.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

erwärmt, abkühlen lässt und dann das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirend ermittelt. NO_5 oxydirt 6 Fe Cl und liefert bei Anwesenheit freier Salzsäure 3 Fe_2 Cl_3, welche — auf überschüssiges Jodkalium wirkend — 3 Aeq. Jod in Freiheit setzen. Man kann daher geradezu für 3 Aeq. Jod. 1 Aeq. NO_5 in Rechnung bringen. — Das von Braun angewandte Verfahren ist im Principe besser als das der Methode 1. zu Grunde liegende, weil man das der Salpetersäure entsprechende Eisenchlorid direct und nicht aus der Differenz findet, eine Sache die auf das Resultat von um so merklicherem Einflusse ist, je kleiner die Menge der zu bestimmenden Salpetersäure. Weniger gut als das Princip gefällt mir die von Braun gewählte Methode der Eisenoxydbestimmung, weil sie nur dann brauchbare Resultate liefert, wenn man unter annähernd gleichen Umständen, namentlich bezüglich der Verdünnungsverhältnisse, operirt, worauf schon Carl Mohr [1]) aufmerksam gemacht hat. Im Uebrigen sind die daraus hervorgehenden Abweichungen doch nur dann bedeutend, wenn die Verhältnisse wesentlich verschieden sind, wie aus nachstehenden Versuchen erhellt, die ich zu meiner Belehrung eigens angestellt habe.

Die verwendete Eisenchloridlösung enthielt 0,30725 Grm. Eisenoxyd in 10 CC., die Jodkaliumlösung war rein und enthielt 1 KJ. auf 10 Wasser, die Lösung von unterschwefligsaurem Natron enthielt ungefähr 24 bis 25 Grm. Salz im Liter. — Nachdem die Substanzen der 3 ersten Columnen gemischt waren, fügte ich das Jodkalium zu, erwärmte in verschlossenen Stöpselflaschen 10—20 Minuten lang, bis die Flüssigkeit 50—60° warm war, liess erkalten, fügte unterschwefligsaures Natron zu bis blassgelb, dann dünnen Stärkekleister, endlich wieder unterschwefligsaures Natron bis eben farblos.

	CC. Eisenchlorid.	CC. Salzsäure von 1,12.	CC. Wasser.	CC. Jodkaliumlösung.	CC. unterschwefligsaures Natron.
1.	5	—	—	10	19,54
2.	5	—	20	10	19,50
3.	5	—	40	10	19,65
4.	5	—	80	10	19,38
5.	5	—	200	10	19,20
6.	5	10	—	10	19,84
7.	5	10	80	10	19,64
8.	5	10	200	10	19,10

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 105. 63.

Arbeitet man daher mit der Braun'schen Methode unter einigermassen gleichen Verhältnissen, so erhält man, wie dies auch Braun dargethan hat, befriedigende Resultate, während dies um so weniger der Fall sein wird, je mehr sich die Verdünnungsverhältnisse und die Menge der freien Salzsäure verändern.

Noch zuverlässigere und auch bei verschiedener Verdünnung richtige Resultate erhält man, wenn man das der Braun'schen Methode zu Grunde liegende Princip beibehält, aber das entstandene Eisenchlorid nach der in der vorhergehenden Abhandlung von mir empfohlenen Methode bestimmt.

Die folgende Art der Ausführung der ganzen Methode erscheint mir als die beste. Man gebraucht ausser den Erfordernissen zu der besagten Titrirung des Eisenoxyds (vergl. die vorige Abhandlung) noch eine saure Eisenoxydullösung, welche man zweckmässig bereitet, indem man 100 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul mit Hülfe von Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gew. zu 500 CC. löst. Da diese Lösung nicht leicht ganz oxydfrei zu erhalten ist, so bestimme man in 50 CC. den geringen Gehalt an Oxyd mit Zinnchlorür nach der in der vorigen Abhandlung angegebenen Methode.

Ist Alles vorbereitet, so erfordert die Salpeterbestimmung nur eine Abwägung, nämlich die des salpetersauren Salzes. Man bringt dasselbe sammt 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung (oder je nach Umständen mehr oder weniger) in einen langhalsigen Kolben, auf welchen ein doppelt durchbohrter Kork passt. Derselbe trägt 2 Glasröhren, von denen die eine fast in den Bauch des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch den Kolben, erhitzt sodann, und zwar anfangs gelinde, allmählich zum Sieden, bis die Flüssigkeit die schwärzliche Farbe verloren und die reine Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und bis das austretende Gas ein Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Man nimmt jetzt den Kork mit den Röhren weg, spült die längere nöthigenfalls ab und bestimmt das entstandene Eisenchlorid ohne Weiteres nach der oben beschriebenen Art. Da die Flüssigkeit bereits kochend ist, so verläuft die Sache sehr rasch. Das Erkalten zum Behufe der Titrirung des kleinen Zinnchlorürüberschusses lässt man, da der Kohlensäureapparat doch einmal im Gange ist, zweckmässig im Kohlensäurestrom geschehen. Von der verbrauchten Zinnchlorürlösung zieht man erstens den kleinen Ueberschuss ab, den man mit Jodlösung ermittelt hat, zweitens die kleine Menge, welche dem in den 50 CC. verwendeter Eisenoxydullösung enthaltenen Oxyd entspricht. Der Rest gibt das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen

und, wenn man dies mit 0,32143 multiplicirt, die Salpetersäure an. Die genannte Zahl geht aus folgender Gleichung hervor:

6 Aeq. Fe (168) : 1 Aeq. NO_5 (54) = das als Oxyd vorhandene Eisen : x.

Man erkennt, dass man am besten ein für alle Mal den bekannten Eisengehalt der zur Titerstellung dienenden Eisenchloridlösung mit obiger Zahl multiplicirt und das Product als die 10 CC. Eisenchlorid entsprechende Salpetersäure-Zahl auf der Flasche notirt. Die 10 CC. des Eisenchlorids entsprechende Menge Zinnchlorür entspricht alsdann auch der notirten Zahl Salpetersäure.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Lösung reinen Eisenchlorids enthielt, durch Fällung mit Ammon und Wägung des Oxyds ermittelt, in 20 CC. 0,6152 (erster Versuch) und 0,6138 (zweiter Versuch), im Mittel 0,6145 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,43015 Eisen, und 10 CC. enthielten somit 0,215075 Eisen. Mit 0,32143 multiplicirt erhält man daraus 0,069131 als die 10 CC. entsprechende Salpetersäure-Zahl.

1. Relation zwischen der Eisenchloridlösung und dem Zinnchlorür.

a)	10 $Fe_2 Cl_3$	:	25,7
b)	10 „	:	25,6
	Mittel		25,65

25,65 CC. Zinnchlorür entsprechen somit 0,069131 Grm. Salpetersäure.

2. 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung enthielten eine 0,24 CC. Zinnchlorür entsprechende Menge Chlorid.

3. 1 CC. Zinnchlorür entsprach 3,3 CC. Jodlösung.

Verwendet wurden 0,2177 Grm. reinen Kalisalpeters, 50 CC. saurer Eisenoxydullösung, 45,03 CC. Zinnchlorür und 4,7 CC. Jodlösung.

4,7 Jodlösung entsprechen	1,42 Sn Cl
Das $Fe_2 Cl_3$ in 50 CC. Eisenoxydullösung entspricht	0,24
	1,66

45,03 — 1,66 = 43,37. Diese entsprechen nach der Gleichung

$$25,65 : 0,069131 = 43,37 : x$$

x = 0,1169 Salpetersäure statt 0,1163 oder 53,69 Proc. statt 53,41 Proc.

Im Folgenden gebe ich eine Uebersicht über die Resultate der weiteren Beleganalysen.

	Verwendeter Salpeter.	Gefundene Salpetersäure in Proc.	Berechnet.
I.	0,2177	53,69	53,41
II.	0,3046	53,31	
III.	0,5137	53,15	
IV.	0,2323	53,50	
	im Mittel	53,41	

Die Resultate sind somit ganz befriedigend. Ich bemerke dabei, dass sie zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Zinnchlorür- und Eisenchlorür-Lösungen erhalten wurden; nur die Eisenchloridlösung diente bei allen Versuchen.

3.

Man erhitzt die Lösung des salpetersauren Salzes in einem Kölbchen, bis alle Luft ausgetrieben ist, lässt Eisenchlorürlösung und freie Salzsäure zurücksteigen, erhitzt bis alles Stickoxyd ausgetrieben, sammelt dieses in einer Glocke, welche zum Theil mit Kalkmilch, zum Theil mit Quecksilber gefüllt und durch letzteres abgesperrt ist, bringt schliesslich das Stickoxydgas ohne Verlust mit Sauerstoff und Wasser zusammen und titrirt die wieder entstandene Salpetersäure.

Diese Methode rührt bekanntlich von Schlösing her; er wandte sie zur Bestimmung der Salpetersäure im Tabak an, indem sie auch bei Anwesenheit von organischen Substanzen brauchbar bleibt. Die Einzelheiten des Verfahrens sind in der Originalabhandlung [1]), wie auch in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 4te Aufl. S. 367 mitgetheilt.

Die Resultate, welche Schlösing bei seinen Beleganalysen, welche mit reinem Salpeter angestellt wurden, erhielt, stelle ich nachstehend zusammen.

Verwendeter Salpeter.	Gefundene Salpetersäure in Proc.	Berechnet.
0,339	53,3	53,41
0,200	53,4	
0,150	53,3	
0,100	52,5	
0,04375	50,98	
0,0225	47,56	

Die Methode lieferte somit bei grösseren Salpetermengen vorzügliche, bei kleineren zu geringe Resultate. Schlösing schreibt dies der Verdünnung zu, bei welcher die Reaction nicht mehr so vollständig verlaufe

[1]) Annal. de Chim. 3 sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. f. prakt. Chem. 62. 142.

und findet, dass Anwendung von relativ grösserem Eisenchlorür-Ueberschuss dann vortheilhaft ist. Ich kann mich dieser Vorstellung nicht anschliessen, indem man in ihr beharrend nicht einsehen kann, wesshalb die Reaction bei grösseren Salpetermengen bis zu Ende gut verläuft, da doch die letzten Antheile Salpetersäure dem Eisenchlorür noch als viel kleinere Mengen gegenüberstehen. Beobachtet man ferner, dass alle Resultate einen bald sehr geringen, bald auch grösseren Verlust geben, so dürfte man eher zu einer gemeinsamen in dieser Richtung wirkenden Fehlerquelle geleitet werden, welche wohl am ersten darin zu suchen ist, dass es nur bei grösster Vorsicht gelingt, alle und jede Spur Luft aus dem Kochkolben und Absorptionsgefäss zu entfernen.

Die Schlösing'sche Methode erscheint beim Durchlesen complicirt und ist wie ich glaube von anderen Chemikern noch nicht oft angewendet worden. Ich muss aber gestehen, dass sich die Ansicht von diesem Verfahren ändert, sobald man sich praktisch damit vertraut macht. Es bot uns keinerlei Schwierigkeiten dar und lieferte nach einiger Uebung durchaus befriedigende Resultate und zwar in relativ kurzer Zeit. Die folgende Zusammenstellung belehrt darüber.

Verwendeter Salpeter.	Gefundene Salpetersäure in Proc.	Berechnet.
0,3220	53,50	53,41
0,2723	53,05	
0,3092	53,20	
0,3763	53,20	

Ich muss somit die Schlösing'sche Methode als eine, namentlich für den Zweck, für welchen sie bestimmt ist, d. h. für Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen, sehr gute bezeichnen. Die Resultate fallen zwar, wie aus Schlösing's Angaben zu ersehen, bei Anwesenheit von organischen Materien nicht ganz so genau aus, als bei Abwesenheit solcher, sind aber doch noch immer befriedigend.

4.

Man führt das durch Eisenchlorür und Salzsäure aus dem salpetersauren Salze entbundene Stickoxyd in Ammoniak über, fängt letzteres in titrirter Säure auf und bestimmt schliesslich den noch nicht neutralisirten Antheil mit titrirter Natronlauge.

Dieses Verfahren rührt von Ville her. Es ist ausser in der Originalabhandlung[1]) beschrieben in meiner Anleitung zur quantitativen Ana-

[1]) Compt. rend. 41. 939 u. 987 auch Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 123.

lyse, 4te Aufl. S. 369. Die Ueberführung des Stickoxyds in Ammoniak bewerkstelligt Ville bei kleinen Mengen durch Ueberleiten des mit Wasserstoff gemischten Stickoxydgases über Platinschwamm, bei grösseren durch Ueberleiten des mit Schwefelwasserstoff gemengten Stickoxyds über fast rothglühenden Natronkalk.

Die Methode erfordert einen ungewöhnlich complicirten Apparat und lieferte mir, obgleich alle Bedingungen ganz nach Ville's Angabe genau eingehalten wurden, doch stets zu niedrige Resultate. Ich erhielt bei 4 Versuchen, welche mit Mengen von 0,7—1,0 Grm. Salpeter angestellt, und wobei die Gase über gelinde glühenden Natronkalk geleitet worden waren, nur 50,29, — 50,3, — 51,09 und 51,9 Proc. Salpetersäure, anstatt 53,41. — Der Verlust scheint mir auf zwei Ursachen zu beruhen. Erstens darauf, dass es sehr schwer ist, das Wasserstoffgas ganz frei von Sauerstoff und die Apparate ganz luftfrei zu bekommen, in Folge welches Umstandes ein kleiner Antheil des Stickoxyds in salpetrige Säure übergeht, die mit Schwefelwasserstoff und Wasserdampf zusammenkommend (denn trocken werden die Gase dadurch nicht erhalten, dass man in dem Kolben, in welchem dieselben zusammentreten, einige Stücke Chlorcalcium auf das Quecksilber legt) zwar wieder Stickoxyd aber auch etwas schwefelsaures Ammon liefert, welches — im Kolben zurückgehalten — für den Versuch verloren geht. — Zweitens darauf, dass das Ammoniakgas gemengt mit viel Wasserstoff die in der Vorlage enthaltene Säure durchstreicht, wodurch die vollständige Absorption jedenfalls erschwert wird.

Die letzte Fehlerquelle habe ich nur aus den bei dem Versuche obwaltenden Umständen erschlossen, die erste aber experimentell bewiesen, indem ich in dem Inhalte des Kolbens, in welchem die Gase zusammentreten, bevor sie durch die Röhre mit Natronkalk geleitet werden, deutliche Spuren von Ammonsalz nachweisen konnte.

Ich kann somit das Ville'sche Verfahren nicht empfehlen. Es ist complicirt und liefert keine hinlänglich genauen Resultate. Bekanntlich ist auch dieses Verfahren vorgeschlagen worden, um die Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen zu bestimmen. Ich würde in solchen Fällen dem Schlösing'schen Verfahren unbedingt den Vorzug geben.

5.

Für rein technische Zwecke hat Fr. Mohr kürzlich[1]) eine eigenthümliche Methode vorgeschlagen, die darauf beruht, dass man eine

[1]) Dingler's polyt. Journ. 160. 219.

schwefelsäurehaltige Auflösung von Eisenvitriol zunächst auf eine bekannte Menge reinen Salpeter, dann auf das unbekannte salpetersaure Salz wirken lässt. Die Ausführung ist beim Titerstellen wie bei Anwendung der Methode folgende:

Man löst das salpetersaure Salz (1 Grm. etwa) in 100 CC. einer aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Wasser bereiteten Mischung, fügt zunächst 5—10 CC. der Eisenvitriollösung (200 Grm. Eisenvitriol und 100 CC. concentrirte Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter gelöst) hinzu und erwärmt auf 70—80°. Die Flüssigkeit färbt sich in dem Maasse, als frei werdendes Stickoxyd sich mit dem Eisenoxydulsalz verbindet, schwärzlichbraun. Nach einigem Erhitzen aber wird die lose Verbindung zersetzt, das Stickoxyd entweicht, die Lösung erscheint blassgelb. Man fügt jetzt aus der Bürette mehr Eisenoxydullösung zu, während man die Flüssigkeit zwischen 70 und 80° C. erhält. Jeder Tropfen erzeugt schwärzlichbraune Färbung, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, weil dann das Eisenoxydulsalz oxydirt wird. Nach einiger Zeit kommt ein Punkt, bei dem die beim Eintröpfeln entstandene Bräunung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, sondern der ganzen gelben Flüssigkeit einen Stich in's Bräunliche ertheilt. Das Eintreten dieser bleibenden Bräunung beruht darauf, dass — sobald alle Salpetersäure zersetzt ist — das Eisenoxydulsalz nicht mehr in Eisenoxydsalz übergeht, also mit dem in der Flüssigkeit gelösten Stickoxyd die Braunfärbung veranlasst. Begreiflicherweise nimmt diese Braunfärbung merklich zu, wenn man noch mehr Eisenvitriollösung zusetzt, weil es an Stickoxyd nicht fehlt, — verschwindet aber bei fortgesetztem Erwärmen wieder, weil die lose Verbindung alsdann zerlegt wird.

Mohr lässt das Eintreten der bleibenden bräunlichen Nüance der Flüssigkeit als Endreaction gelten und erhielt so bei 6 Versuchen, von denen 4 genau mit 1 Grm., 2 genau mit $^1/_2$ Grm. Salpeter angestellt wurden, Resultate, welche nur zwischen 36,5 CC. und 37,2 CC. Eisenvitriollösung schwankten.

Ich halte die fragliche Reaction nicht für geeignet, in der von Fr. Mohr vorgeschlagenen Weise angewandt zu werden, weil die letzten Antheile Salpetersäure nicht rasch genug und erst bei länger fortgesetztem Kochen vollständig zerlegt werden, und weil ausserdem die Endreaction keine hinlänglich deutliche ist. Es gelang mir denn auch, aller Sorgfalt ungeachtet, in der That nicht, Resultate von genügender Uebereinstimmung zu erhalten, als ich mit abgewogenen, aber mir noch unbekannten Salpetermengen arbeitete.

Nachstehende Resultate mögen meinen Ausspruch rechtfertigen.

Genommener Salpeter in Grammen.	Verbrauchte Eisenvitriollösung in CC.	1 Grm. Salpeter erforderte somit CC. Eisenvitriollösung:
1,1019	39,1	35,5
0,7118	26,8	37,6
0,6124	21,8	35,5
0,4786	19,0	39,7
1,2066	38,3	31,7
1,0847	36,5	33,6

Ich kann somit diese Methode nicht empfehlen, auch nicht für technische Zwecke.

Ueber die Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion.

Von

R. Fresenius.

W. Mayer [1]) hat bekanntlich den Beweis zu liefern gesucht, dass beim Abdampfen einer Lithionsalzlösung mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron und so viel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, sich kein phosphorsaures Natron-Lithion, weder ein solches von bestimmter Zusammensetzung, wie dies Berzelius angenommen, noch ein solches von wechselnder Zusammensetzung, wie es Rammelsberg angegeben hatte, sondern basisch phosphorsaures Lithion von der Formel $3\,LiO,\ PO_5 + aq.$ bilde, welches bei 100° sein Wasser vollständig verliert. Mayer zeigte ferner, dass sich der Niederschlag mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Ammonflüssigkeit auswaschen lasse, ohne sich erheblich zu lösen, und dass man somit auf die Abscheidung des Lithions in der genannten Verbindung eine gute Methode zu seiner quantitativen Bestimmung gründen könne.

Rammelsberg [2]) hielt in einer Entgegnung seine frühere Behauptung aufrecht.

Unter diesen Umständen schien es mir geboten, den Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe zerfällt in 2 Theile.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. 98. 193.

[2]) Pogg. Annal. 102. 443.

von denen der erste genau durchgeführte Versuche, das Lithion als phosphorsaures Lithion zu bestimmen, enthält, während der zweite sich mit der Analyse des fraglichen Niederschlages beschäftigt.

I.

Zu den Versuchen diente reines, durch Fällung mit kohlensaurem Ammon aus reinem Chlorlithium erhaltenes kohlensaures Lithion. Dasselbe wurde nach dem Trocknen gelinde geglüht und in einem verschlossenen Röhrchen abgewogen. Die gewogene Menge wurde in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer genügenden Menge reinen phosphorsauren Natrons und so viel Natronlauge eingedampft, dass die Reaction alkalisch blieb. Die im Wasserbade zur Trockne gebrachte Masse wurde zur Lösung der Natronsalze mit Wasser unter gelindem Erwärmen behandelt, ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zugefügt, in gelinder Wärme digerirt, nach 12 Stunden abfiltrirt und der Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Wasser und Ammonflüssigkeit ausgewaschen. — Filtrat und Waschwasser wurden wieder abgedampft und der Rückstand wie zuvor behandelt, wobei eine weitere Portion phosphorsauren Lithions erhalten wurde.

Mayer hält ein nochmaliges Eindampfen des Filtrates nicht für nöthig, weil man dabei kein phosphorsaures Lithion mehr erhalte. Es mag dies bei sehr vorsichtigem Auswaschen der Fall sein, bei meinen Versuchen lieferte aber die dritte und selbst die vierte Abdampfung noch wägbare Mengen der Verbindung. Es muss daher als Regel gelten, dass man das Abdampfen und die Behandlung des Rückstandes mit ammonhaltigem Wasser so lange zu wiederholen hat, als noch wägbare Mengen von phosphorsaurem Lithion erhalten werden. Ich habe bei dem ersten Versuch die bei den einzelnen Adampfungen erhaltenen Mengen gesondert bestimmt, um die Abnahme in der Ausbeute an Niederschlag anschaulich zu machen; auch habe ich die Niederschläge zuerst nach dem Trocknen bei 100°, sodann nach dem Glühen gewogen, um mich zu unterrichten, welche Methode die bessere sei. Alle Abdampfungen wurden in Platin ausgeführt.

Versuch 1.

0,7123 Grm. kohlensaures Lithion lieferten bei 100° getrocknetes phosphorsaures Lithion:

Bei der ersten und zweiten Abdampfung	.	0,7243
„ „ dritten „	.	0,0142
„ „ vierten „	.	0,0048
	S	0,7433,

entsprechend 0,71084 kohlensaurem Lithion [1]) oder 99,80 Proc.

Versuch 2.

0,9397 Grm. kohlensaures Lithion lieferten bei 100° getrocknetes phosphorsaures Lithion 0,9861, entsprechend 0,94304 kohlensaurem Lithion oder 100,35 Proc.

Durch Glühen wurden erhalten, nach Abzug der Filterasche, 0,9826 Grm. phosphorsaures Lithion, entsprechend 0,93959 kohlensaurem Lithion oder 99,99 Proc.

Versuch 3.

1,5653 Grm. kohlensaures Lithion lieferten bei 100° getrocknetes phosphorsaures Lithion 1,6342 Grm., entsprechend 1,562824 kohlensaurem Lithion oder 99,84 Proc.

Beim Glühen wurden erhalten 1,6305 Grm. phosphorsaures Lithion. entsprechend 1,5593 kohlensaurem Lithion oder 99,62 Proc.

Somit liefert die Bestimmungsmethode ganz befriedigende Resultate. mag man nun das phosphorsaure Lithion bei 100° trocknen oder aber glühen. Im letzteren Falle trage man Sorge, das Filter von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert.

II.

Zur Analyse des phosphorsauren Lithions [2]) wurde dasselbe wiederholt dargestellt durch Versetzen von salpetersaurem Lithion mit gewöhnlichem reinem phosphorsauren Natron und — um ganz nach Rammels-

---

[1]) Ich habe in dieser Abhandlung das Aeq. des Lithiums = 6,5 (mit Berzelius und Troost) nicht = 7 (mit Mallet) angenommen. — Die ausserordentlich grosse Differenz zwischen den von verschiedenen Analytikern gewonnenen Zahlen schreibe ich dem Umstande zu, dass Lithionsalze von verschiedener und theilweise wohl mangelhafter Reinheit zu den Untersuchungen benutzt wurden. Wenn man bedenkt, dass Kirchhoff und Bunsen ihr Lithionsalz durch vierzehnmalige Fällung mit kohlensaurem Ammon reinigten, um das Lithiumspectrum rein zu erhalten, so dürfte die ausgesprochene Vermuthung als begründet erscheinen. Unter diesen Umständen ziehe ich — bis neue Bestimmungen Gewissheit geben — das niedrigere Lithiumaequivalent vor, weil alle Verunreinigungen mit anderen Alkalien dasselbe zu hoch mussten finden lassen.

[2]) Die in dieser Abtheilung II. zu besprechenden Darstellungen und Analysen sind von Herrn L. Starck unter meinen Augen mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden.

berg's Angabe zu verfahren — so viel kohlensaurem Natron, dass die Reaction alkalisch war. Man dampfte in einer Platinschale ab und wusch mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis das letzte Waschwasser nur noch schwach auf Phosphorsäure reagirte (etwa 30 Mal). Das Salz enthielt alsdann keine Kohlensäure mehr. Es wurde im gelinde geglühten Zustande der Untersuchung unterworfen. Bei der Analyse hielt man strenge dasselbe Verfahren ein, dessen sich auch Rammelsberg bediente. Man löste nämlich die Substanz in Salpetersäure, neutralisirte mit Ammon, fügte ein wenig Salmiak hinzu und sodann so lange essigsaures Bleioxyd, als noch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde mit Schwefelsäure und Alkohol digerirt und schliesslich die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt. Die von dem phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit dampfte man mit überschüssiger Schwefelsäure ein, behandelte den Rückstand mit Wasser, verdampfte die Lösung und wog den Rückstand, nachdem er in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden war. Die Lösung wurde mit Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt zur Controle gewogen, der Barytüberschuss durch kohlensaures Ammon entfernt, die Lösung eingedampft, mit etwas Salmiak schwach geglüht und mit Aether-Alkohol behandelt. Es erfolgte vollständige Lösung oder — wenn eine Spur ungelöst blieb — so erwies sich dieselbe als Chlorbaryum.

I. 0,4369 Grm. Substanz lieferten 0,4236 pyrophosphorsaure Magnesia, enthaltend 0,27093 Phosphorsäure, — 0,6225 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 0,1656 Lithion und aus dem schwefelsauren Lithion 1,3341 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,457996 Schwefelsäure.

II. 0,5052 Grm. Substanz lieferten 0,4885 pyrophosphorsaure Magnesia, enthaltend 0,31244 Phosphorsäure, — 0,7200 schwefelsaures Lithion, entsprechend 0,1916 Lithion und aus dem schwefelsauren Lithion 1,5430 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,5297 Schwefelsäure.

III. 0,2272 Grm. phosphorsaures Lithion von anderer Darstellung lieferten 0,2210 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,14135 Phosphorsäure, — 0,3250 schwefelsaures Lithion, entsprechend Lithion 0,08647 und aus dem schwefelsauren Lithion 0,6966 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,23914 Schwefelsäure.

Die Resultate der drei Versuche stelle ich in folgender Uebersicht zusammen:

		berechnet	gefunden I.	II.	III.
$3LiO$ =	43,5	37,99	37,90	37,92	38,06
PO_5 =	71,0	62,01	62,33	61,84	62,21
	114,5	100,00	100,23	99,76	100,27

Das reine neutrale schwefelsaure Lithion enthält nach der Berechnung 73,39 Proc. Schwefelsäure. In dem aus dem phosphorsauren Lithion dargestellten war enthalten:

Bei	I.	73,57
„	II.	73,57
„	III.	73,59

Die hier gewonnenen Resultate stimmen somit durchweg mit den von Mayer erhaltenen überein, und die Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion kann sonach mit voller Beruhigung angewandt werden.

Nachweisung des Broms.

Von

R. Fresenius.

Weit besser als mit Aether lässt sich, wie ich bereits in der neunten und zehnten Auflage meiner «Anleitung zur qualitativen Analyse» mitgetheilt habe, das durch Chlor aus seinen Verbindungen abgeschiedene Brom mit Chloroform und namentlich mit Schwefelkohlenstoff entdecken. Der Unterschied in der Empfindlichkeit ist so gross, dass Aether zu dem genannten Zwecke niemals mehr angewandt werden sollte.

Bei irgend grösseren Brommengen färben sich die abgeschiedenen Tropfen des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs rothgelb, bei sehr geringen Brommengen blassgelb. Da die unter der wässerigen Flüssigkeit abgelagerten Bromlösungen nicht verdunsten, so erhält sich die Reaction Tage lang.

Dass ein Ueberschuss von Chlorwasser zu vermeiden ist, dass das Chlorwasser bromfrei und die Lösungsmittel rein, namentlich frei von reducirenden Beimengungen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff) sein müssen, versteht sich von selbst.

Um von der Empfindlichkeit der Reaction bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel für Brom eine deutliche Vorstellung zu geben, lasse ich einige Versuche folgen.

Ich bediente mich dabei 4 verschiedener Lösungen von Bromkalium in Wasser.

1	enthielt	1	Brom	in	1000	Wasser
2	„	1	„	in	10000	„
3	„	1	„	in	20000	„
4	„	1	„	in	30000	„

Je 10 CC. der Lösungen wurden mit der nöthigen (zuvor ermittelten) Menge Chlorwasser versetzt, dann Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so dass sich bei Aether eine deutliche Schicht, bei den anderen grosse Tropfen abschieden, und die Reactionen nach dem Schütteln beobachtet.

Lösung 1.

Bei Zusatz von Chlorwasser wurde die Flüssigkeit stark gelb,
der Aether war dunkel braungelb,
das Chloroform rothgelb,
der Schwefelkohlenstoff tief roth.

Lösung 2.

Bei Zusatz von Chlorwasser erschien die Flüssigkeit so schwach gelb, dass die Färbung nur sichtbar war, wenn man von oben durch die in dem Proberohr befindliche Flüssigkeit sah.
Der Aether war deutlich hellgelb,
das Chloroform deutlich gelb,
der Schwefelkohlenstoff tiefer gelb als das Chloroform.

Lösung 3.

Chlorwasser allein bewirkte keine wahrnehmbare Färbung.
Der Aether war nicht gefärbt,
das Chloroform schwach, aber deutlich hellgelb,
der Schwefelkohlenstoff deutlicher gelb als das Chloroform.

Lösung 4.

Der Aether war nicht gefärbt,
das Chloroform ebenfalls nicht,
der Schwefelkohlenstoff dagegen erschien deutlich gelb.

Somit erhält man bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff das empfindlichste Resultat.

Ist neben dem Brommetall ein Jodmetall vorhanden, so scheidet man das Jod entweder erst ab, was nach Freimachen des Jods durch Untersalpetersäure mittelst Schwefelkohlenstoffs geschehen kann, bevor man auf Brom prüft, — oder man schüttelt mit einem grossen Tropfen Schwefelkohlenstoff und fügt sehr vorsichtig verdünntes Chlorwasser tropfenweise und unter Umschütteln zu. Man beobachtet alsdann zunächst die Jodreaction, dann sieht man diese verschwinden und die Bromreaction deutlich hervortreten.

Zur Braunsteinprüfung.

Von

Rudolph Röhr,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Untersucht man nach der vortrefflichen Methode von Fresenius und Will Braunsteine, welche kohlensaure alkalische Erden enthalten, so muss dieser Gehalt natürlich berücksichtigt werden. Bisher pflegte man die Kohlensäure entweder besonders zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen, oder sie mittelst Salpetersäure aus der abgewogenen Probe auszukochen, und dann die Säure wieder vollständig auszuwaschen. Ich glaube, dass die Entfernung der Kohlensäure aus der abgewogenen Probe auf folgende Art noch einfacher gelingt.

Ist die Probe in das Kölbchen gebracht worden, so setzt man etwas Wasser und dann soviel verdünnte Schwefelsäure (1 Gew. Th. engl. Schwefelsäure zu 5 Gew. Theilen Wasser) zu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Dann erhitzt man einige Zeit zum Kochen, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und neutralisirt schliesslich die überschüssige Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge, von der bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit zugefügt wird. Man lässt erkalten, setzt die gewöhnliche Menge oxalsauren Natrons zu und verfährt überhaupt wie üblich.

Eine Sauerstoffentwickelung ist nicht zu befürchten. Braunstein wurde mit Schwefelsäure von obiger Concentration in einem Kölbchen gekocht, durch das fortwährend ein Kohlensäure-Strom geleitet wurde. Sowohl vor wie nach dem Kochen wurde der Gasstrom von Kalilauge vollständig absorbirt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

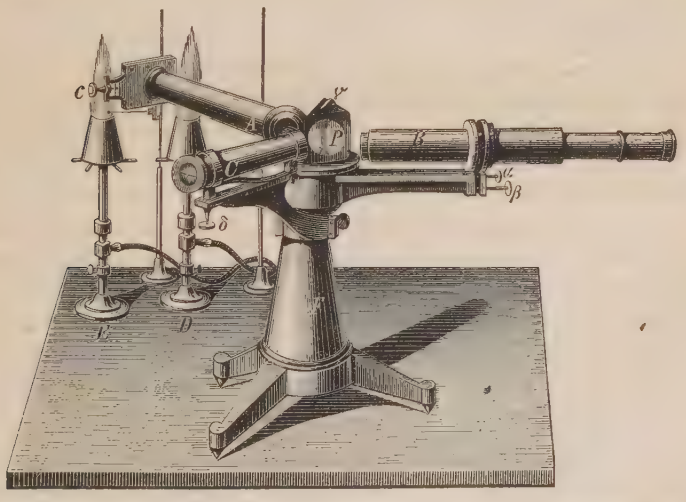
Von

R. Fresenius.

Spectralapparat. Kirchhoff und Bunsen (Pogg. Ann. 113. 374) haben ihrem Spectralapparat eine verbesserte Einrichtung gegeben, wodurch er bequemer zu handhaben ist, hellere und schärfere Bilder gewährt, die Spectren zweier Lichtquellen auf das Schärfste mit einander zu vergleichen ermöglicht und gleichzeitig mit den Spectren eine leicht übersichtliche, mit Ziffern versehene Skale zeigt.

Fig. 8 zeigt den Apparat in seiner neuen Einrichtung. Da dessen

Fig. 8.



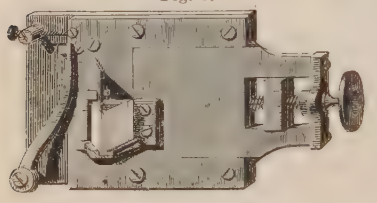
Beschreibung nicht besser gegeben werden kann, als mit der Verfasser eigenen Worten, so lasse ich solche unverkürzt folgen.

Auf das obere Ende des gusseisernen Fusses F ist eine Messingplatte geschraubt, die das Flintglasprisma P von 60° brechendem Winkel und das Rohr A trägt, welches an dem dem Prisma zugewendeten Ende durch eine Sammellinse, an dem anderen durch eine Platte verschlossen ist, die mit einem verticalen Spalt versehen ist. An dem Fusse sind weiter zwei Arme so befestigt, dass sie um eine Axe drehbar sind, von denen der eine das Fernrohr B von achtfacher Vergrösserung, der andere das Rohr C hält; in dem dem Prisma zugekehrten Ende dieses Rohrs befindet sich eine Sammellinse, in dem anderen eine Skale, die durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche sich dem durch das Fernrohr blickenden Beobachter zeigt. Diese Skale ist eine photographische Abbildung einer Millimeter-Skale, die auf einer Glasplatte in der Camera obscura in dem Maassstabe von etwa $^1/_{15}$ hergestellt ist [1]).

Sie ist mit Stanniol so weit gedeckt, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist.

Von dem Spalt, der in Fig. 9 in grösserem Maassstabe dargestellt ist, ist nur die obere Hälfte frei; die untere ist gedeckt durch ein kleines, gleichseitiges Glasprisma, das durch totale Reflexion die Strahlen der Lichtquelle D durch den Spalt sendet, während die Strahlen der Lichtquelle E frei durch die obere Hälfte desselben treten. Ein kleiner Schirm über dem Prisma hält das Licht von D von der oberen Hälfte des Spaltes ab. Bei dieser Anordnung erblickt der Beobachter von den Spectren der beiden Lichtquellen das eine unmittelbar über dem anderen und urtheilt mit Leichtigkeit über die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit ihrer Linien [2]).

Fig. 9.



Wir beschreiben die Zusammenstellung und Einstellung des Apparates.

Das Fernrohr B wird ausserhalb des Apparates so weit ausgezogen, dass man einen sehr weit entfernten Gegenstand deutlich sieht, und dann in den Ring, der dazu bestimmt ist, es zu tragen, eingeschraubt, wozu es nöthig ist vorher die Schrauben α und β zu lösen. Darauf wird das Rohr A an seinen Ort gebracht, die Axe von B mit der Axe von A ungefähr gleichgerichtet, der Spalt soweit ausgezogen, dass er dem durch

[1]) Die Skale ist am deutlichsten, wenn sie helle Theilstriche auf dunklem Grunde darbietet. Solche werden in Paris von Salleron und Ferrier in seltener Vollendung angefertigt.

[2]) Der Apparat ist aus der berühmten optischen und astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil in München hervorgegangen.

das Fernrohr Blickenden deutlich erscheint, und dieses durch die Schrauben α und β, von denen die eine Druckschraube, die andere eine Zugschraube ist, gegen seinen Träger so fest gestellt, dass die Mitte des Spalts ungefähr in der Mitte des Gesichtsfeldes sich zeigt. Nun wird das Prisma eingesetzt, nachdem man die Feder, deren oberer Theil in der Zeichnung bei γ sichtbar ist, entfernt hat. Hat das Prisma seine auf dem Messingtischchen bezeichnete Stellung erhalten, bei der seine brechende Kante in dem durch zwei kleine Leisten gebildeten Winkel sich befindet, so wird jene Feder wieder angeschraubt, welche dazu dient dem Prisma eine feste Lage zu sichern. Richtet man nun die Axe des Rohrs A nach einer hellen Fläche, z. B. nach einer Kerzenflamme, so sieht man das Spectrum dieser in der unteren Hälfte des Fernrohrs B, wenn man dieses um einen geeigneten Winkel um die Axe des Fusses F gedreht hat. Hat man dem Fernrohr diese Stellung gegeben, so befestigt man das Rohr C an dem Arme, der es zu tragen bestimmt ist; dreht man dasselbe um einen passenden Winkel um die Axe des Fusses F und lässt auf die Skale, die in ihm befestigt ist, Licht fallen, so erblickt man in dem Fernrohr B das Spiegelbild dieser Skale, das von der vorderen Fläche des Prisma's P herrührt. Dieses Spiegelbild bringt man zur vollkommenen Deutlichkeit, indem man die Skale in der Richtung des Rohrs C ein- und ausschiebt; durch Drehung um die Axe dieses Rohrs macht man die Linie, in der die einen Enden der Theilstriche liegen, parallel mit der Gränzlinie des Spectrums, und durch die Schraube δ bringt man diese beiden Linien zum Zusammenfallen.

Um die beiden Lichtquellen D und E richtig einzustellen, kann man zwei Methoden benutzen. Die eine beruht auf den hellen Linien, die in dem Spectrum des inneren Kegels der nicht leuchtenden Gasflamme vorkommen, und die so sorgfältig von Swan untersucht sind. Schiebt man die Lampe E bei dem Spalt vorbei, so findet man leicht eine Stellung, bei der diese Linien sichtbar sind. Aus dieser Stellung verschiebe man die Lampe langsam nach links so weit, bis diese Linien ganz oder fast ganz verschwunden sind; dann befindet sich der rechte Saum der Flamme vor dem Spalt, und in diesen ist die Perle des zu untersuchenden Salzes zu bringen. Auf entsprechende Weise ist die Lichtquelle D einzustellen.

Die zweite Methode ist diese: Man stellt das Fernrohr B so, dass der hellste Theil des Spectrums einer Kerzenflamme sich ungefähr in der Mitte seines Gesichtsfeldes befindet, bringt dann die Kerzenflamme vor dem Ocular in der Richtung seiner Axe an und sucht vor dem Spalt diejenige Lage für das Auge, bei welcher die obere Hälfte des

Spaltes am lebhaftesten glänzt; die Lampe E stellt man dann so, dass der Spalt hinter dem Theile des Raumes ihrer Flamme erscheint, von welchem nach Einbringen der Perle das meiste Licht ausgeht. Aehnlich findet man den Ort der Lampe D, indem man durch das kleine Prisma nach der unteren Hälfte des Spaltes visirt.

Die Schraube c dient dazu, dem Spalt diejenige Breite zu geben, die der Stärke der Lichtquelle und der Reinheit des Spectrums, die man beabsichtigt, angemessen ist.

Fremdes Licht wird vom Fernrohr abgehalten durch ein schwarzes Tuch, das mit einer kreisförmigen Oeffnung über das Rohr C gesteckt und über das Prisma P und die Röhren A und B gehängt ist.

Die Beleuchtung der Skale wird am zweckmässigsten durch eine leuchtende Flamme bewirkt, die vor dieselbe gesetzt und deren Licht nöthigenfalls gedämpft wird durch ein Stückchen Seidenpapier, das unmittelbar vor der Skale angebracht ist. Mit Leichtigkeit kann man dabei durch Verschieben der Flamme diejenige Helligkeit der Skale erhalten, die für die Lichtstärke des zu beobachtenden Spectrums geeignet ist.

In Betreff der Benutzung der Skale vergl. Seite 1 dieses Heftes.

Flüssigkeits-Diffusion, angewandt auf die Analyse. Th. Graham (Compt. rend. 53. 275) hat mitgetheilt, dass das ungleiche Diffusionsvermögen in Wasser gelöster Substanzen, in ähnlicher Art wie die verschiedene Flüchtigkeit der Körper ein Trennungsmittel derselben abgeben könne. Er theilt alle Substanzen in zwei Classen. Die erste — die der Krystalloïde — enthält Körper, welche geneigt sind allein oder in Verbindung mit Wasser zu krystallisiren und welche, in Wasser gelöst, auf die Flüchtigkeit desselben einen Einfluss ausüben. Ihre Lösung ist nicht klebrig und hat stets einen Geschmack. Diese Körper haben ein grosses Diffusionsvermögen. Die zweite Classe — die der Colloïde — finden ihr Urbild im thierischen Leim. Sie haben ein geringes Diffusionsvermögen, glasigen Bruch und keine oder fast keine Neigung zu krystallisiren; sie zeigen abgerundete Formen und eine gewisse weiche und zähe Beschaffenheit. Sie quellen in Wasser auf, binden in wässriger Lösung das Wasser so wenig, dass sie auf seine Flüchtigkeit nur einen geringen Einfluss ausüben und werden aus ihren Lösungen durch Krystalloïde gefällt. Im concentrirten Zustande ist ihre Lösung immer mehr oder weniger zähe und klebrig. Die Colloïde sind geschmacklos, wenn sie nicht im Munde eine Zersetzung erleiden, bei welcher ein schmeckbares Krystalloïd entsteht. Ihre Wasserverbindungen sind gallertartig und halten das Wasser nur lose gebunden, und ihre Verbindungen mit Krystalloïden

zeigen im Allgemeinen denselben Charakter. Das Aequivalent derselben ist immer sehr hoch. Als Beispiele in diese Classe gehörender Körper können Kieselsäurehydrat, viele noch wenig bekannte lösliche Hydrate höherer Metalloxyde, Stärke, die Gummiarten, Dextrin, Caramel, Gerbsäure, Eiweiss und Extractivstoffe gelten.

Ich verzichte hier darauf, die Bedeutung beider Körperclassen in der Natur mit dem Verfasser eingehender zu betrachten, und beschränke mich auf die Mittheilung, wie dieselben auf Grundlage ihres verschiedenen Diffusionsvermögens von einander getrennt werden können. Man verbindet zu dem Ende einen Diffusionsprocess mit der Wirkung einer aus einer unlöslichen colloïdalen Materie, z. B. aus thierischer Haut, Eiweiss, thierischem Schleim, am besten aber aus Pergament-Papier bestehenden Zwischenwand. Als Apparat dient ein flaches rundes Gefäss, von der Gestalt eines Siebes, dessen Reif aus Gutta-Percha und dessen Boden aus Pergamentpapier besteht. Sein Durchmesser kann 8—12 Zoll, seine Tiefe 3 Zoll betragen. Bringt man in dieses Gefäss beispielsweise eine gemischte, Zucker und Gummi enthaltende Lösung, so dass sie den Boden etwa $^1/_2$ Zoll hoch bedeckt, und lässt es auf einer grösseren, in einer Wanne enthaltenen, Wassermenge schwimmen, so dringt im Zeitraum von 24 Stunden aller Zucker durch die Zwischenwand und zwar so frei von Gummi, dass die Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd kaum getrübt wird, und dass nach dem Verdampfen der in der Wanne enthaltenen Flüssigkeit der Zucker krystallisirt erhalten wird.

Der Verfasser erklärt diese Wirkung also: der Zucker — ein Krystalloïd — eignet sich das Wasser, welches die colloïdale Zwischenwand aufgenommen hat, an und erhält so ein Medium für die Diffusion, während das Gummi — ein Colloïd — nicht oder kaum das von der Zwischenwand aufgenommene Wasser abzuscheiden und so auch nicht die Wandung zu durchdringen vermag. Den durch die colloïdale Zwischenwand bewirkten Vorgang der Trennung nennt Graham eine Dialyse.

Die Dialyse ist nicht allein anwendbar zur Reindarstellung von colloïdalen Körpern, z. B. des Kieselsäurehydrates, des löslichen Eisenoxydhydrates, der Arabinsäure etc., eine Sache, welche ich hier nur andeute, sondern sie bietet auch das Mittel zu analytischen Scheidungen, z. B. zur Abscheidung der arsenigen Säure und anderer Metallgifte aus organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Als man z. B. von Fibrin befreites Blut, Milch oder andere mit organischen Stoffen beladene Flüssigkeiten, nachdem man denselben einige Milligramme arsenige Säure zugefügt hatte, in den dialytischen Apparat brachte, fand man bereits nach 24 Stunden den grössten Theil der arsenigen Säure in dem in der Wanne

enthaltenen Wasser. Und diese Flüssigkeit — das Diffusat — erwies sich so frei von organischen Substanzen, dass das Arsen durch Schwefelwasserstoff ohne Weiteres ausgefällt und das Schwefelarsen direct gewogen werden konnte.

Bestimmung der Löslichkeit von Salzen. H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. 118. 365) wandte zur Bestimmung der Löslichkeit von Salzen in wässrigem Weingeist von verschiedener Stärke folgende einfache Methode an. Er brachte 3—10 Grm. der gesättigten Lösungen in einen zu $^2/_3$ mit geglühtem Quarzsand gefüllten und mit diesem gewogenen Platintiegel, so zwar, dass die Flüssigkeit das Niveau des Sandes nicht überstieg, und dampfte dann bei gelindem freiem Feuer unter Einschaltung eines Drahtnetzes ab. Auf diese Art fand bei nöthiger Vorsicht durchaus kein Spritzen statt.

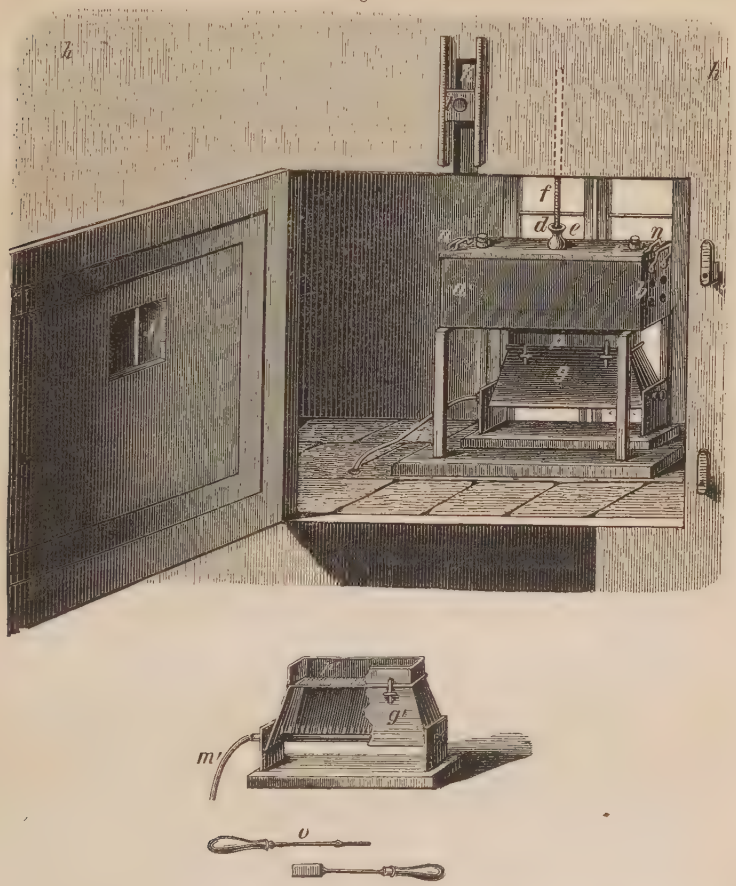
Zersetzung von Mineralien durch Säuren bei Erhitzung in zugeschmolzenen Glasröhren und dabei dienendes Metallbad. Alexander Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chemie 81. 108 u. 83. 455) hat das Verhalten schwer löslicher oder schwer zersetzbarer Thonerde- und Kieselsäure-Verbindungen zu Schwefelsäure und Salzsäure untersucht und dabei gefunden, dass viele, welche beim Erhitzen in offenen Gefässen kaum angegriffen werden, vollständige Zerlegung erfahren, wenn man sie mit Säure von geeigneter Concentration in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 200° C. erhitzt.

Man verwendet die Substanz in fein geschlämmtem Zustand, bringt etwa 1 Grm. mit der erforderlichen Menge Säure (siehe unten) in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der anderen bereits etwas ausgezogenes starkes Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, schmelzt es sorgfältig zu und erhitzt es 2 Stunden lang auf etwa 200° C. — Da hierbei leicht ein Zerplatzen der Röhren eintreten und dem Beobachter gefährlich werden kann, so wendet man zweckmässig das folgende, gegen jede Gefahr sicher stellende Metallbad an.

Durch den viereckigen Kasten a von Schmiedeeisen von 320 Mm. Länge, 110 Mm. Breite und 130 Mm. Höhe sind vier Stücke von Flintenläufen b von 20 Mm. Durchmesser der Länge nach gelegt, in den Wandungen desselben dicht eingepasst und mit Messingloth eingelöthet. In dem Kasten befindet sich eine bei 180° C. schmelzende Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei. Der Kasten ist durch den Deckel c verschlossen, in dessen Mitte in einem Loche e ein unten zugeschmolzenes, bis beinahe auf den Boden des Kastens reichendes Glasrohr d mittelst eines Korks befestigt ist. In dieses Glasrohr wird

das Thermometer f, an dem die Skale von 100—350° beobachtet werden kann, eingeschoben und mittelst eines durchbohrten Korks befestigt.

Fig. 10.



Der Kasten wird durch eine Gaslampe g mit dem Schornstein p geheizt. Der Apparat steht in einem verschlossenen Holzverschlag h, der sich zweckmässig in einem vom Laboratorium abgesonderten Häuschen befindet. In der Thüre des Verschlags ist ein Schieber j, um die Lampe, wenn sie ausgegangen sein sollte, ohne Gefahr wieder anzünden zu können. In der Wand des Holzverschlags h ist in dem Ausschnitt k ein Streifen dicken Spiegelglases eingesetzt, um die Temperatur zu beobachten. Bei ganz genauen Temperaturbestimmungen wird in dem Schieber l ein Fernrohr mit kurzer Sehweite befestigt. Die zu erhitzenden Röhren schiebt

man in die Flintenläufe, verschliesst diese durch Korke, zündet das Gas an, verschliesst den Verschlag und regulirt die Temperatur durch einen ausserhalb des Verschlags befindlichen Gashahn. Zerspringen die Röhren, so geht das Glas in der Richtung der Flintenläufe gegen die Wände des Verschlags, ohne im Mindesten dem Beobachter schaden zu können. — Die Temperatur in den Flintenläufen und die durch das Thermometer angezeigte war nach andauerndem Heizen, angestellten Versuchen zufolge, nur um einen halben Grad verschieden.

g′ ist der Gasbrenner, g im Aufriss, p′ ein doppeltes Netz und o sind Handhaben, durch die man entweder den Deckel oder den Kasten leicht hinwegnehmen kann, wenn man sie durch die Henkel n einsteckt.

Der Werth dieser neuen Methode des Auflösens und Zersetzens erhellt aus den folgenden Beispielen. 1 Grm. fein geschlämmten Alaunsteins mit 10 CC. einer 25 Proc. Chlorwasserstoff enthaltenden wässrigen Salzsäure zwei Stunden lang einer Temperatur von 200° ausgesetzt, löste sich bis auf etwas schwefelsauren Baryt vollständig; das gleiche Resultat wurde mit einer Mischung von 2 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser erreicht. Gleiches Verhalten zeigte geglühte Thonerde. — Als wirksamste Mischung von Schwefelsäure und Wasser empfiehlt der Verfasser 1 Gewichtstheil Wasser und 3 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure. Mit ihrer Hülfe zersetzte er beim Erhitzen auf 200—210° feingeschlämmten Korund, weissen Glimmer und Hornblende vollständig, Turmalin fast vollständig, welche Mineralien man bisher zu den durch Säuren unzerlegbaren zählte. Ein besonderer Vorzug dieser Methode des Auflösens ist es, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und somit genau bestimmt werden kann.

Normal-Aräometer. C. H. von Baumhauer (Pogg. Ann. 113. 639) hat in einem längeren Aufsatze mit vollstem Rechte auf die Uebelstände aufmerksam gemacht, welche aus den mannichfaltigen in Wissenschaft, Handel und Industrie gebräuchlichen Aräometerskalen hervorgehen. Er hält die Abschaffung derjenigen Aräometer für wünschenswerth, welche den Gehalt von Flüssigkeiten an bestimmten Stoffen unmittelbar anzeigen, weil sie in Folge der durch die häufige Abweichung von der Normaltemperatur nothwendigen Reductionen ein unmittelbares Ablesen in der Regel doch nicht gestatten, — weil die Eintheilung häufig, z. B. für Gemenge von Alkohol und Wasser, eine ganz ungleichmässige sein müsse, — weil man für jede verschiedene Flüssigkeit ein besonderes Aräometer gebrauche und weil der Mangel an Verband zwischen den Grundlagen dieser Eintheilungen verursache, dass ihre Angaben nicht vergleichbar sind.

Er empfiehlt dagegen das von Gay-Lussac eingeführte hundertheilige Aräometer oder Volumeter und als Normalpunkt desselben den Punkt, bis zu welchem es in destillirtem Wasser von grösster Dichtigkeit (4° C.) einsinkt. Da die Einrichtung des Instrumentes bekannt ist [1]) und nicht wesentlich geändert werden soll, so brauche ich nicht länger bei dem Vorschlage zu verweilen, hervorheben möchte ich aber mit Baumhauer die Wichtigkeit einer Vereinbarung, und zu deren Anbahnung zum Meinungsaustausch über den Gegenstand auffordern.

Bürette mit oben befindlichem Quetschhahn. Blondlot (Journ. de Pharmacie et de Chim. 40. 31) empfiehlt neuerdings eine Quetschhahnbürette mit oben befindlichem Quetschhahn für Chamaeleonlösung und ähnliche auf Kautschuk einwirkende Flüssigkeiten. Die gegen diese schon öfters vorgeschlagene Form der Bürette von Fr. Mohr gemachten Einwürfe, dass der Kautschukverschluss nicht vollständig genug schliesse, um das Austropfen der Flüssigkeit bei geschlossenem Quetschhahn gänzlich zu verhüten, sowie dass man den Ausfluss nicht hinlänglich reguliren könne, sucht Blondlot durch verbesserte Einrichtungen zu beseitigen, und zwar ersteren durch Anfetten der inneren Fläche des Kautschukröhrchens, letzteren, indem er die Bürette unten abrundet (etwa wie einen Probircylinder) und ihr an der tiefsten Stelle eine sehr kleine Oeffnung in der dünnen Wandung gibt, — sowie durch Ersatz des federnden Quetschhahnes durch eine mittelst einer Messingschraube zu schliessende, etwas breite Holzklemme. Durch letztere, welche von der senkrechten Säule eines Stativs wagrecht absteht, wird zugleich die Bürette gehalten.

Wenn auch zugegeben werden kann, dass die besagte Einrichtung obige Einwürfe ausschliesst, so lässt sich doch ein Uebelstand nicht beseitigen, der mir den frühe gemachten Versuch, den Quetschhahn oben anzubringen, bald verleidete. Es ist der, dass die Bürette, namentlich die ziemlich entleerte, in Folge der Ausdehnung und Zusammenziehung der eingeschlossenen Luft bei der geringsten Temperaturerhöhung Flüssigkeit austropfen und bei der geringsten Abkühlung Luftblasen eintreten lässt.

Wasserstoffgas. Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. 119. 174) macht darauf aufmerksam, dass, wenn man beim Entwickeln von Wasserstoff aus Zink durch die Trichterröhre der Entwickelungsflasche concentrirte

---

[1]) Vergl. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, 2te Auflage, Bd. II. S. 176.

Schwefelsäure giesst, so dass diese unverdünnt auf das Zink wirken kann, neben Wasserstoff Schwefelwasserstoff auftritt. Letzterer entsteht durch Reduction der Schwefelsäure und tritt um so stärker auf, je heisser die den Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit ist. Er fügt hinzu, dass, wenn man auf diese Weise bei dem Marsh'schen Versuche das Wasserstoffgas entwickele, unfehlbar ein grosser Theil der arsenigen Säure, bei sehr kleinen Quantitäten vielleicht die ganze Menge, in Schwefelarsen verwandelt werde und sich der Nachweisung entziehe.

Die Sache ist wichtig und wird in der That oft vernachlässigt, wesshalb es gewiss zweckmässig erscheint, nochmals darauf aufmerksam zu machen. Ich kann aber nicht umhin, zu bemerken, dass dieselbe Beobachtung schon vor längerer Zeit von Fordos und Gelis[1]) mitgetheilt worden ist.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Bestimmung der Alkalien. Sehr häufig hat man in den Flüssigkeiten, in welchen die Alkalien bestimmt werden sollen, grössere Mengen von Ammonsalzen, welche durch Glühen verjagt werden müssen, bevor man jene wägen kann. Al. Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chem. 83. 459) hat, bei Gelegenheit der Analyse des Alaunsteins, einen besonderen Versuch angestellt, um zu ermitteln, ob man hierbei nicht Verlust an Chloralkalimetallen erleide. 1,464 Grm. schwach geglühtes Chlorkalium wurde mit dem Zwanzigfachen an Salmiak in Wasser gelöst, eingedampft und der Salmiak nahe der Rothgluth verflüchtigt. Das zurückbleibende Chlorkalium hatte an Gewicht nichts verloren. Derselbe Versuch, mit Chlornatrium angestellt, gab ein gleiches Resultat.

Trennung des Kali's von Natron. Al. Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chem. 83. 460) findet es vortheilhaft, bei Trennung der beiden Alkalien die concentrirte Lösung der Chlormetalle zunächst ohne Zusatz von Weingeist mit Platinchlorid zu fällen, den Niederschlag abzufiltriren und auszuwaschen, das Filtrat sammt den Waschwassern zu verdampfen,

---

[1]) Journal de Pharmacie, Bd. 27. S. 730.

den Rückstand in sehr wenig Wasser zu lösen, Alkohol zuzusetzen, das hierbei sich weiter abscheidende Kaliumplatinchlorid gesondert abzufiltriren und mit Weingeist auszuwaschen. Es wird hierdurch der Möglichkeit einer Zersetzung des Platinchlorids, welche beim Eindampfen einer weingeisthaltigen Platinchloridlösung eintreten kann, ganz vorgebeugt. Die beiden Portionen Kaliumplatinchlorid werden sorgfältig von den Filtern getrennt, bei 100° getrocknet und gewogen, die beiden Filter aber eingeäschert, das Chlorkalium mit Wasser ausgezogen und gesondert bestimmt. Zur Zersetzung des im Filtrate enthaltenen Natriumplatinchlorids empfiehlt er die Anwendung der Schwefelsäure. Das Filtrat wird mit solcher zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, das schwefelsaure Natron mit Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft, der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt und dann gewogen.

Bestimmung von Kali neben Natron bei technischen Untersuchungen. Dr. Mohr (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 123) empfiehlt zum genannten Zwecke die Ausfällung des Kali's als saures weinsteinsaures Kali und die Bestimmung des ausgeschiedenen mittelst titrirter Natronlauge. Ist das Kali grösstentheils als kohlensaures vorhanden, so setzt man zu der abgewogenen und in Lösung gebrachten Probe aus einem tarirten Glase soviel gepulverte Weinsteinsäure, bis die Flüssigkeit neutral ist, wägt und fügt dann noch eine der verbrauchten gleiche Menge Weinsteinsäure zu. Man verdampft zur Trockne, lässt die Schale erkalten, behandelt die Salzmasse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung, welche durch Schütteln, Absetzen und Stehen über Weinstein bei gewöhnlicher Temperatur bereitet wird, wascht sie auf einem mit einer Glasplatte bedeckten Trichter mit Weinsteinlösung aus, lässt vollständig abtropfen und bestimmt schliesslich die Menge des ungelöst gebliebenen Weinsteins mit Normalnatronlauge.

Ist das Kali als neutral reagirendes Salz zugegen, so setzt man eine genügende Menge saures weinsteinsaures Natron zu, verdampft zur Trockne, lässt erkalten, weicht in gesättigter Weinsteinlösung auf und wascht damit auf einem Filter aus. Man hat sich nun von Zweierlei zu überzeugen, nämlich erstens davon, dass man genug saures weinsteinsaures Natron angewandt, also alles Kali gefällt hat, — zweitens davon, dass man alles saure weinsteinsaure Natron entfernt hat. — Zu dem Ende prüft man zunächst, wieviel Tropfen Normalnatronlauge (oder CC. Zehntelnormalnatronlauge) man zur Neutralisation von 10 CC. gesättigter Weinsteinlösung von der herrschenden Temperatur gebraucht, und sodann, ob 10 CC. der Flüssigkeit, welche beim Auswaschen der Salzmasse mit Weinsteinlösung zuerst ablaufen, wesentlich mehr Natron zur Neutra-

lisation erfordern. Ist diess der Fall, so war saures weinsteinsaures Natron in genügender Menge vorhanden. Man setzt alsdann das Auswaschen mit Weinsteinlösung fort, bis 10 CC. der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr Natron erfordern, als 10 CC. der gesättigten Weinsteinlösung von gleicher Temperatur.

Der Fehler, welcher dadurch entsteht, dass das Filter (und der Niederschlag) mit Weinsteinlösung durchfeuchtet bleibt, ist gering. — Mohr erhielt bei Anwendung der genannten Methode auf abgewogene Mengen reiner Kalisalze befriedigende Resultate. Wünschenswerth wäre es gewesen, wenn auch einige Versuche bei Anwesenheit von Natronsalzen angestellt worden wären, weil dadurch der einzige Zweifel, welcher gegen die Methode erhoben werden kann, nämlich der, ob sich nicht durch Aufnahme von Natronsalzen das Lösungsvermögen des Wassers für Weinstein ändert, vielleicht gehoben worden wäre. — Mohr schlägt schliesslich auch das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids mit kalt gesättigter Lösung dieses Salzes, wie überhaupt das Auswaschen nicht ganz unlöslicher Salze mit den kalt gesättigten Lösungen derselben Salze vor, ein Vorschlag, welcher z. B. bei schwefelsaurem Kalk auch früher schon wiederholt gemacht worden ist.

Reactionen der Rubidium- und Cäsiumverbindungen. Bunsen und Kirchhoff (Pogg. Annal. 113. 373) machen in Betreff der Reactionen der beiden von denselben neu entdeckten Alkalimetalle die folgenden Mittheilungen, welche ich, zum grossen Theil wörtlich, wiedergebe.

Cäsium und Rubidium werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Beide Metalle sind daher stets in der Gruppe zu suchen, welche die Magnesia, das Lithion, Kali und Natron umfasst. Von Magnesia, Lithion und Natron unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zu Platinchlorid, durch welches sie wie Kali gefällt werden. Vom Kali lässt sich weder Rubidiumoxyd, noch Cäsiumoxyd durch die basenanzeigenden Reagentien unterscheiden. Alle drei werden durch Weinsäure krystallinisch, durch Kieselfluorwasserstoffsäure als opalisirendes, durchscheinendes Pulver, durch Ueberchlorsäure krystallinisch körnig gefällt; alle drei, wenn sie nicht an feuerbeständige Säuren gebunden sind, verflüchtigen sich am Platindraht vollständig und färben die Flamme violet. Zwar erscheint diess Violet beim Kalium mehr bläulich, beim Rubidium mehr röthlich, und beim Cäsium noch röthlicher, allein diese kleinen Unterschiede lassen sich nur wahrnehmen, wenn die drei Flammen nebeneinander betrachtet werden, und die verflüchtigten Salze vollkommen rein sind. Durch ihr Verhalten gegen

Reagentien lassen sich daher die beiden neuen Elemente nicht von Kalium unterscheiden. Das einzige Mittel, sie, wenn sie vereinigt vorkommen, zu erkennen, bietet die Spectralanalyse dar. Aber selbst in den Spectren findet die merkwürdige Uebereinstimmung, welche die neuen Alkalimetalle mit dem Kalium darbieten, einen unverkennbaren Ausdruck. Alle drei zeigen in ihrem mittleren Theile ein continuirliches, nach beiden Seiten allmählich sich abschwächendes Spectrum, das beim Kalium am lichtstärksten, beim Rubidium weniger und beim Cäsium am wenigsten lichtstark ist; ebenso treten bei allen dreien die intensivsten und bezeichnendsten Linien nach dem rothen und blauen Ende hin auf.

Unter den Linien des Rubidiums sind besonders die prachtvollen, mit Rb α und Rb β bezeichneten (siehe Taf. I. Fig. 1) von ausserordentlicher Intensität und daher zur Erkennung des Metalls am geeignetsten. Weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die Linien Rb δ und Rb γ. Salpetersaures Rubidiumoxyd, Chlorrubidium, chlorsaures und überchlorsaures Rubidiumoxyd zeigen ihrer grossen Flüchtigkeit wegen die Linien am intensivsten. Auch schwefelsaures Rubidiumoxyd und ähnliche Salze geben ein sehr schönes Spectrum, und sogar bei dem kieselsauren und phosphorsauren Salze erkennt man dasselbe in allen seinen Theilen auf das deutlichste.

Das Cäsiumspectrum ist besonders durch die beiden blauen Linien Cs α und Cs β charakterisirt (siehe Taf. I. Fig. 1), welche sich durch eine ausserordentliche Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen. Nächst ihnen ist noch die weniger brauchbare Linie Cs γ zu erwähnen. Die auf der Tafel verzeichneten gelben und grünen Linien, welche erst bei grosser Lichtintensität zum Vorschein kommen, sind zur Auffindung kleiner Mengen von Cäsiumverbindungen nicht geeignet; sie können aber sehr zweckmässig als Anhaltspunkte für die Reinheit solcher Verbindungen benutzt werden. In Beziehung auf Deutlichkeit der Reactionen verhalten sich die verschiedenen Cäsiumverbindungen den entsprechenden Rubidiumverbindungen ganz analog. Die Empfindlichkeit der Reactionen ist bei den Cäsiumsalzen etwas grösser als bei den entsprechenden Rubidiumverbindungen: Ein 4 Milligr. schwerer Wassertropfen, der nur 0,0002 Milligr. Chlorrubidium enthält, lässt noch eben die Linien Rb α und Rb β mit Deutlichkeit erkennen. Von Chlorcäsium dagegen lassen sich unter denselben Umständen leicht noch 0,00005 Milligr. mittelst der Linien Cs α und Cs β nachweisen.

Kommen andere Glieder der Alkaligruppe mit Cäsium und Rubidiumverbindungen gemengt vor, so nimmt die Empfindlichkeit natürlich bedeutend ab. 0,003 Milligr. Chlorcäsium liessen sich noch nachweisen,

wenn sie mit der dreihundert bis vierhundertfachen Menge Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt waren. — 0,003 Milligr. Chlorrubidium war nur eben noch sichtbar, wenn die zugesetzte Menge Chlorkalium oder Chlornatrium nicht mehr als das hundert- bis hundertfünfzigfache betrug. — 0,001 Milligr. Chlorcäsium war noch deutlich wahrnehmbar, wenn es sein 1500 faches Gewicht Chlorlithium beigemengt enthielt. — 0,001 Milligr. Chlorrubidium konnte dagegen schon nicht mehr erkannt werden, wenn die zugesetzte Chlorlithiummenge das 600 fache überstieg.

Beim Aufsuchen der neuen Alkalimetalle ist daher die nach Abscheidung der Schwermetalle, Erden und alkalischen Erden bleibende Flüssigkeit mit Platinchlorid zu fällen. Wird der Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen und zwischendurch im Spectralapparat geprüft, so tritt das Kaliumspectrum mehr und mehr zurück, während bei Anwesenheit der neuen Alkalimetalle deren Spectren sichtbar werden.

Da kohlensaures Cäsiumoxyd in absolutem Alkohol löslich, kohlensaures Rubidiumoxyd aber unlöslich ist, so kann dem Anscheine nach auf dieses Verhalten eine Trennung beider gegründet werden. Sie gelingt indessen durch wiederholte Extraction der kohlensauren Salze mit absolutem Alkohol nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. Es lässt sich auf dieses Verhalten wohl ein Verfahren gründen, von Rubidium freie Cäsiumverbindungen darzustellen (vergl. die Bestimmung des Cäsiumaequivalentes in dem letzten Abschnitte dieses Berichtes) aber keine quantitative Scheidung. In Betreff der Quantitätsbestimmung beider nebeneinander und neben Kaliumverbindungen bietet sich daher vorläufig noch kein anderes Mittel als die indirecte Analyse.

Löslichkeit des Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Platinchlorids. Da die genannten Platinverbindungen von besonderer Wichtigkeit sind sowohl zur Trennung des Kaliums, Cäsiums und Rubidiums von Natrium und Lithium, als auch zur Trennung der beiden neu entdeckten Alkalimetalle von Kalium, so ist die genaue Kenntniss ihrer Löslichkeit in Wasser von grosser Wichtigkeit.

Kirchhoff und Bunsen (Pogg. Annal. 1861. 373) haben ihre in dieser Hinsicht erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

100 Theile Wasser lösen

	Kaliumsalz.	Rubidiumsalz.	Cäsiumsalz.
bei 0°	0,74	0,184	0,024
„ 10°	0,90	0,154	0,050

	Kaliumsalz.	Rubidiumsalz.	Cäsiumsalz
bei 20°	1,12	0,141	0,079
„ 30°	1,41	0,145	0,110
„ 40°	1,76	0,166	0,142
„ 50°	2,17	0,203	0,177
„ 60°	2,64	0,258	0,213
„ 70°	3,19	0,329	0,251
„ 80°	3,79	0,417	0,291
„ 90°	4,45	0,521	0,332
„ 100°	5,18	0,634	0,377

Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums und Baryums bei hoher Temperatur. Alexander Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chemie 83. 485) hat eine Reihe von Salzen, welche als analytische Bestimmungsformen wichtig sind, in Betreff ihres Verhaltens in hoher Temperatur untersucht, indem er sie in einem Platintiegel mittelst des Gasgebläses erhitzte. Ich theile nachstehend die wesentlichsten Resultate mit.

2,129 Grm. geschmolzenes schwefelsaures Kali 5 Minuten im unbedeckten Tiegel weiss geglüht, verloren 0,0025 Grm., 5 Minuten im verschlossenen Tiegel geglüht 0,003 Grm. Der Rückstand war alkalisch ohne aber Schwefelkalium zu enthalten.

1,4645 Grm. schwefelsaures Natron verloren von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0005 Grm., 5 Minuten bei offenem Tiegel weiss geglüht 0,0065 Grm., wieder während 5 Minuten Weissgluth 0,003 Grm. und bei bedecktem Tiegel bei drei verschiedenen Malen 0,009, — 0,0115 und 0,005 Grm. Die Rückstände zeigten ganz geringe alkalische Reaction.

5,971 Grm. kohlensaures Kali verloren von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0225 Grm., während 5 Minuten Weissgluth, unter Entwickelung starker weisser Dämpfe, 0,100 Grm. — Platin vom Tiegel war gelöst 0,005 Grm.

3,6365 Grm. kohlensaures Natron verloren von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0160 Grm., während 5 Minuten Weissgluth 0,0700 Grm., wieder in 5 Minuten 0,0185 Grm., bei bedecktem Tiegel 0,029 Grm. Die Rückstände der kohlensauren Alkalien, in Wasser gelöst, fällten in Folge eines Gehaltes an ätzendem Alkali salpetersaures Silberoxyd schwarz.

2,6225 Grm. Chlorkalium verloren von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0105 Grm., nach 6 Minuten war alles verflüchtigt. 3,776 Grm.

Chlornatrium verloren von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,016 Grm., in 5 Minuten bei Weissgluth unter Entwickelung starker Dämpfe 1,092 Grm., wieder nach 5 Minuten 1,233 Grm. — 0,032 Grm. Platin waren aufgelöst. — Die längere Zeit erhitzten Chloralkalimetalle, in Wasser gelöst, zeigten alkalische Reaction, herrührend von aus der Einwirkung des Wasserdampfs der Flamme auf das Chlormetall entstandenem Alkali.

1,9925 Grm. Chlorcalcium, 5 Minuten weiss geglüht, verloren 0,250 Grm., beim abermaligen Glühen während 5 Minuten 0,295 Grm., bei Entfernung des Gebläses waren weisse Nebel sichtbar. Aus der Untersuchung des Rückstandes, welcher aus CaO und CaCl bestand, ergab sich, dass die Abnahme grossentheils auf Rechnung dieser Zersetzung kommt, nur 0,017 CaCl hatten sich als solches verflüchtigt.

1,742 Grm. rothgeglühter schwefelsaurer Kalk verloren, bei offenem Tiegel 5 Minuten bei Weissgluth erhalten, 0,050 Grm. und während 5 Minuten im verdeckten Tiegel geglüht, 0,031 Grm. Ein Entweichen von Schwefelsäure war bemerkbar, der Rückstand war alkalisch und enthielt freien Kalk.

Kohlensaurer Baryt verlor bei Weissgluth anfangs durch Entweichen von Kohlensäure nicht unbedeutend an Gewicht; nach 11 Minuten nahm das Gewicht des Tiegels zu, indem die leichter schmelzbar gewordene, Aetzbaryt enthaltende Masse das Platin zur Oxydation disponirte. Der entstandene Platinoxyd-Baryt erstarrte krystallinisch.

Magnesia und Thonerde zeigten sich bei Weissgluth vollständig feuerbeständig.

War auch die Thatsache einer gewissen Flüchtigkeit der benannten Körper nicht unbekannt, zum Theil sogar genauer untersucht, so schien es mir doch von Interesse, die Zahlenangaben A. Mitscherlich's vollständig mitzutheilen. Man ersieht daraus, wie vorsichtig man bei analytischen Arbeiten in Anwendung sehr hoher Temperaturen sein muss. Diese Fehlerquelle bei Analysen war früher, als man die zu wägenden Rückstände oder Niederschläge über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug zu glühen pflegte, nicht so nahe gerückt, als es jetzt der Fall ist, seit man sich der Gasflammen und nicht selten des Gasgebläses bedient. Um in letzterer Beziehung ein specielles Beispiel anzuführen, erwähne ich, dass man das Boraxglas mit Schaffgotsch, welcher es zur Zerlegung von Carbonaten und Nitraten in die quantitative Analyse einführte, als absolut feuerbeständig zu betrachten pflegte, und in der That, wenn man nach Schaffgotsch's Vorschrift sich der Weingeistlampe

mit doppeltem Luftzuge bedient, erweist es sich auch also, und die bei Rothgluth ausgeführten Bestimmungen erweisen sich überhaupt als vollkommen genau. Sobald man aber, von der Idee ausgehend, die Feuerbeständigkeit erstrecke sich auch auf die Weissgluth, mittelst des Gasgebläses nur einige Minuten zum Weissglühen erhitzt, erhält man schon zu hohe Resultate, weil nicht nur Kohlensäure, sondern auch etwas Borax sich verflüchtigt. Ich führe zum Beweis folgende Versuche an:

Ein Platintiegel mit 7 Grm. wasserfreien Boraxglases wog	20,1700 Grm.
Nach $^1/_4$ stündigem Schmelzen des Boraxes in Rothglühhitze auf der einfachen Gaslampe	20,1690 „
Nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde	20,1688 „
5 Minuten lang über dem Gasgebläse geglüht . .	20,1648 „
Weitere 5 Minuten, auf dieselbe Weise geglüht . .	20,1630 „
Weitere 5 Minuten ditto . .	20,1618 „

Löslichkeit verschiedener Salze in Weingeist. H. Schiff (Annal. d. Chem. u. Pharm. 118. 365) bestimmte die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in wässrigem Weingeist von verschiedener Stärke. Ich theile die erhaltenen Resultate nachstehend mit, da sie auch für analytische Zwecke von Wichtigkeit sind.

100 Theile Lösung enthielten, bei 15° C. gesättigt, Theile Salz:

Gewichtsprocente Weingeist.	0	10	20	30	40	50	60	80
Chlorkalium	24,6	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45
Chlornatrium	26,4	22,2	18,4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,2
Chlorbaryum, krystallisirt	30,25	23,7	18,0	12,8	9,3	—	3,4	0,5
Salpeter	20,5	13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4
Natronsalpeter . . .	45,9	39,5	32,8	26,2	20,5	—	10,2	2,7
Kaliumsulfat	10,4	3,9	1,46	0,55	0,21	—	—	—
Glaubersalz, krystall. .	25,6	14,35	5,6	—	1,3	—	—	—
Bittersalz, „ .	50,8	39,3	21,3	—	1,62	—	—	—
Zinkvitriol, „ .	54,5	51,1	39	—	3,48	—	—	—
Manganvitriol „ .	56,25	51,4	—	—	—	2,0	0,66	—
Eisenvitriol, „ .	37,2	—	—	—	0,3	—	—	—
Kupfervitriol, „	27,2	13,3	3,1	—	0,25	—	—	—

Scheidung des Strontians vom Kalk. F. G. Schaffgotsch (Pogg. Annal. 113. 615) hat bewiesen, dass kohlensaurer Strontian in der mässigen Weissglühhitze, welche ein gutes Gasgebläse ohne Anwendung eines

Thonmantels gibt, seine Kohlensäure vollständig verliert. Es findet dabei keine Spur von Schmelzung und keine Einwirkung auf den Platintiegel Statt. Von Wichtigkeit ist es, den kohlensauren Strontian in möglichst dichtem Zustand, heiss gefällt, anzuwenden und ihn vorsichtig in den Tiegel einzustampfen, damit sein Schwerpunkt dem Tiegelboden, als der heissesten Stelle, recht nahe komme; auch ist es sehr förderlich, den zusammengesinterten Strontiankuchen nach kurzem Glühen behutsam zu wenden und in dieser Lage, welche die stärkere Erhitzung der früheren Oberfläche herbeiführt, bis zur Unveränderlichkeit des Gewichts weiter zu glühen.

2,0268 Grm. wogen, wiederholt, und zwar jedesmal 5 Minuten, weissgeglüht, 1,4250 — 1,4220 — 1,4218 — 1,4215 — 1,4215, entsprechend 70,135 Proc. Rückstand. — 2,0583 Grm. wogen 1,4445 — 1,4439 — 1,4439, entsprechend 70,150. Im Mittel liefern beide Versuche 70,143; die Berechnung ($SrO = 51,8$) erfordert 70,190.

Der Verfasser wandte dieses Verfahren nun auch zur indirecten Bestimmung des Kalks neben Strontian an. Er wog die Carbonate und bestimmte ihren Gehalt an Kohlensäure, indem er sie bis zu constantem Gewicht der Weissgluth aussetzte. Offenbar ist diess Verfahren empfehlenswerther als das dieselben Rechnungsfaktoren liefernde Zusammenschmelzen der Carbonate mit Boraxglas, weil man den Rückstand gut zu weiterer Prüfung benutzen kann, was bei der Boraxschmelze weit weniger der Fall ist. Schaffgotsch analysirte auf diese Weise verschiedene Strontianite; die beiden Analysen, welche von jedem gemacht wurden, stimmen sehr gut überein. So lieferte z. B. der Strontianit von Leadhills beim Versuche 1. 69,451, beim Versuche 2. 69,420, im Mittel 69,435 Proc. Rückstand, woraus sich 94,68 Proc. kohlensaurer Strontian und 5,32 kohlensaurer Kalk ergeben.

Bei letzterem Strontianit wurden auch andere Scheidungsmethoden versucht, die ich zuerst kurz besprechen will, um zuletzt die nach den vorschiedenen gewonnenen Resultate zusammenzustellen.

3. 1,9936 Grm. Strontianit, in neutrales Nitrat verwandelt, gaben, mit wasserfreiem, aus gleichen Maassen gemischtem Aether-Alkohol geschüttelt (von H. Rose verbesserte Stromeyer'scher Methode) und ebendamit auf gewogenem Filter gewaschen, 2,7046 Grm. bei 110° C. getrockneten salpetersauren Strontian.

4. 2,0078 Grm., ebenso behandelt, lieferten 2,7190 salpetersauren Strontian. Das Filtrat ergab, mit Wasser vermischt, und nach Verjagen des Aether-Alkohols mit oxalsaurem Ammon gefällt etc. 0,0640 Grm. Aetzkalk.

5. Der in 4. erhaltene salpetersaure Strontian wurde zur Controle mit Wasser zu 500 CC. gelöst, 50 CC. mit überschüssiger Kleesäure eingedampft, der Rückstand geglüht und durch Abdampfen mit Salzsäure in säurefreies Chlorstrontium verwandelt. Der zugehörige Aetzkalk wurde gleichfalls in säurefreies Chlorid verwandelt, und beide Chlormetalle gesondert, nach Zusatz von chromsaurem Kali, mit Silberlösung versetzt bis zur röthlichen Färbung. Man brauchte 25,65 CC. auf der Strontiumseite, also 256,5 für alles Strontium, und 22,85 CC. auf der Calciumseite, woraus unmittelbar und ohne alle Berücksichtigung des Titers der Silberlösung folgt, dass auf jedes Aeq. Calcium 11,2254 Aeq. Strontium kommen.

Es ergab somit

	1 u. 2	3	4	5
SrO, CO_2	94,68	94,63	94,46	94,31
CaO, CO_2	5,32		5,69	5,69
	100,00		100,15	100,00

Man ersieht, dass man zur Ausführung der Analyse 5., wenn man von der zur Erreichung des Zweckes nicht nothwendigen vorhergehenden Wägung des salpetersauren Strontians und des Kalks absieht, weder Wage noch Gewichte gebraucht, dass die Silberlösung einen beliebigen unbekannten Silbergehalt haben kann, und die Maassgefässe nur relativ richtig zu sein brauchen.

Bestimmung der Thonerde. In Betreff der Fällung der Thonerde durch Ammon aus salzsaurer Lösung erinnert Al. Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chem. 83. 459) zunächst an die schon bekannten günstigsten Bedingungen (Fällen in der Siedhitze mit geringem Ammonüberschuss, Kochen bis derselbe wieder möglichst entfernt ist). Neu ist der Vorschlag, das Thonerdehydrat noch nass mit dem Filtrum im Platintiegel zu erhitzen und schliesslich zu glühen. Al. Mitscherlich gibt diesem Verfahren dem bisher üblichen gegenüber den Vorzug, einerseits weil man das Trocknen erspart und ein Spritzen vollständig verhindert wird, andererseits weil die feuchte Thonerde durch das schnelle Trocknen in kleine Stücke zerfällt und desswegen leichter löslich wird. Er fügt bei, dass man dieselbe vor dem Wägen längere Zeit der Weissgluth aussetzen müsse, weil sie — bloss bei schwacher Rothgluth erhitzt — noch über ein halbes Procent Wasser enthalte. Die Lösung der geglühten Thonerde zur Prüfung auf ihre Reinheit etc. vollführt der Verfasser nach der von ihm früher [1]) angegebenen Methode mittelst eines Gemisches

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108 ff.

von 8 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Wasser, von welchem ein ziemlicher Ueberschuss (auf 1 Grm. Thonerde wenigstens 16 Grm. Schwefelsäure) anzuwenden ist. Die Thonerde wird damit unzerkleinert und zwar in einem kleinen Kolben erhitzt und löst sich dann in 5—10 Minuten. Die Anwendung einer Schale ist weniger räthlich, weil man durch Stossen leicht Verlust erleiden kann, auch das hinzugesetzte Wasser zu schnell entweicht und wieder ersetzt werden muss, was die Operation sehr verlangsamt.

In Betreff der Fällung der Thonerde aus schwefelsaurer Lösung und bei Anwesenheit von schwefelsaurem Kali bemerkt der Verfasser, dass der in der Siedehitze dargestellte Ammonniederschlag, nachdem er so lange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist, nicht allein Schwefelsäure (eine Sache, die bekannt war) sondern stets auch noch Kali enthalte, und dass man daher die Schwefelsäure entweder erst entfernen oder aber folgendes Verfahren einschlagen müsse, welches ebenfalls gute Resultate gebe. Man fällt die Lösung kalt mit kohlensaurem Ammon, wäscht rein aus, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt wieder kalt mit kohlensaurem Ammon. In den vereinigten Filtraten befindet sich alle Schwefelsäure und alles Kali. Wurde die Thonerde heiss durch Ammon bei grossem Ueberschuss von Salmiak und dann durch kohlensaures Ammon gefällt, oder umgekehrt verfahren, war die Trennung nicht vollkommen.

Das Kali in dem aus Alaunlösung durch Ammon entstandenen Niederschlag wies A. Mitscherlich auf zweierlei Weise nach. Einmal durch längeres starkes Glühen des Niederschlages und Ausziehen mit Wasser, wobei sich ein Theil des Kalis als Thonerdekali löste, indem das im Niederschlage enthaltene schwefelsaure Kali von der Thonerde in Weissgluth unter Bildung von Thonerdekali und Ausscheidung von Schwefelsäure zersetzt wird, — das andere Mal durch Bildung künstlichen Alaunsteins. Befindet sich nämlich nur eine Spur von Kali, oder auch von Ammon oder Natron, in einer nicht zu sauren und hinlänglich verdünnten Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure, und erhitzt man die in ein Glasrohr eingeschlossene Lösung auf 230° C., so scheidet sich Alaunstein in mikroskopischen Krystallen aus, die aus dem Würfel sehr ähnlichen Rhomboëdern bestehen. In dem so gebildeten Alaunstein lässt sich nun das Alkali mit Leichtigkeit nachweisen.

So fest ich auch überzeugt bin, dass die von A. Mitscherlich untersuchten Niederschläge Kali enthalten haben, so kann ich doch nicht

läugnen, dass die Führung des Beweises, der Niederschlag enthalte immer Kali, für mich an Sicherheit gewonnen hätte, wenn die Thonerdehydrat-Niederschläge durch Decantation und nicht wie es geschehen zu sein scheint (siehe a. a. O. die Bemerkung auf Seite 463 betreffend die Anwendung der Auswaschflaschen) auf dem Filter ausgewaschen worden wären. Die Schwierigkeit, den gelatinösen Niederschlag in letzterer Art auszuwaschen, ist so gross, dass in vielen Laboratorien das Thonerdehydrat ganz oder fast ganz durch Decantation ausgewaschen wird. Enthält aber der Niederschlag nur Schwefelsäure und kein Kali, so genügt es, den vollkommen ausgewaschenen zuletzt genügend lang der Weissgluth auszusetzen, um im Rückstand reine Thonerde zu erhalten.

Trennung der Thonerde von der Magnesia. Al. Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chem. 83. 458) gibt zur Trennung der Thonerde von der Magnesia dem Ammon bei Salmiakzusatz allen andern Methoden gegenüber den Vorzug. Er empfiehlt einen grossen Zusatz von Salmiak, mindestens das Zwanzigfache der Magnesiamenge, lässt kochend fällen und das Kochen fortsetzen, bis der Geruch nach Ammoniak nur noch höchst unbedeutend ist; aber auch dann ist die Trennung keine ganz vollkommene. Als er die genannte Methode bei der Analyse des Alaunsteins anwandte, enthielt der Niederschlag noch eine wägbare Menge von Magnesia und die Lösung noch eine nicht ganz geringe Menge Thonerde.

Fällung des Eisens als Schwefeleisen. F. Reich (Berg- und Hüttenmänn. Zeitung, Jahrgang 20, Nr. 21. — Journ. f. prakt. Chem. 83. 266) gibt an, dass aus einer Auflösung von Eisenchlorid, welche arsenige oder Arsensäure enthält, das Eisen durch Schwefelwasserstoffschwefelammonium nach vorherigem Zusatz von Ammoniak nicht vollständig ausgefällt werde.

Ich habe diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Eine Lösung von Eisenchlorid wurde mit etwas Salzsäure, dann mit so viel arsensaurem Natron versetzt, dass Ammon einen ganz hellfarbigen Niederschlag hervorbrachte. Nach Zusatz von überschüssigem gelblichem Schwefelammonium filtrirte ich ab. Die klare hellgelbliche Lösung trübte sich, mit Salzsäure versetzt, anfangs weiss, später entstand ein sehr reichlicher gelber Niederschlag von Schwefelarsen. Nachdem dessen Ausfällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. vervollständigt war, wurde

abfiltrirt. Das Filtrat blieb bei Zusatz von Ammon und Schwefelammonium unverändert und enthielt somit kein Eisen.

Trennung der Tantalsäure von der Unterniobsäure. H. Rose (Pogg. Annal. 113. 301) hat sich bemüht, eine Methode zu ermitteln zur Trennung der genannten, in ihrem Verhalten zu Reagentien so sehr ähnlichen Säuren. Beim Behandeln der Alkalisalzlösungen mit Chlorammonium fiel mit dem sauren tantalsauren Ammon auch der grösste Theil des unterniobsauren Ammons nieder, während, wenn man das Salz jeder Säure allein auf gleiche Art behandelt, die Unterniobsäure weit langsamer gefällt wird, als die Tantalsäure. — Beim Behandeln der klaren alkalischen Natronsalzlösungen mit Kohlensäure schied sich die ganze Menge der Unterniobsäure gemeinschaftlich mit der Tantalsäure in Form saurer Salze ab, während die Lösung des unterniobsauren Natrons allein sich erst nach weit längerer Zeit durch Kohlensäuregas würde getrübt haben. — Befriedigenden Erfolg hatte nur die auf die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze in einer Lösung von kohlensaurem Natron sich gründende Trennung; in einer solchen ist das unterniobsaure Natron weit leichter löslich als das tantalsaure. Bei dem Versuche wurden die sauren Natronsalze mit Natronlauge und viel Wasser $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und diess mehrmals und zwar so oft wiederholt, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entstand. Das ungelöste tantalsaure Natron wurde, um die Tantalsäure vom Natron zu befreien, mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, die sämmtlichen von der Tantalsäure getrennten alkalischen Flüssigkeiten aber wurden mit Schwefelsäure übersättigt, und die Unterniobsäure durch Kochen gefällt. Von 1,076 Grm. Unterniobsäure und 0,954 Grm. Tantalsäure wurden erhalten 1,072 Grm. Unterniobsäure und 0,893 Grm. Tantalsäure. Beim ursprünglichen Zusammenschmelzen der Säuren mit Natronhydrat hatte ein kleiner Verlust Statt gefunden.

Bestimmung der Wolframsäure. Dr. C. Scheibler hat bei Gelegenheit seiner grösseren Untersuchung über die wolframsauren Salze (Journ. f. prakt. Chem. 83. 273) die bekannten Methoden, die Wolframsäure zu bestimmen, einer experimentellen Prüfung unterworfen und die Vorsichtsmaassregeln hervorgehoben, welche bei ihrer Anwendung zu berücksichtigen sind.

1. Die Scheele'sche Methode, welche bei allen Verbindungen der Wolframsäure anwendbar ist und darin besteht, dass man das gelöste

oder fein gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Salz- oder Salpetersäure zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser behandelt und die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt, liefert genaue Resultate, soferne man das Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure mehrmals wiederholt, die gebildeten Klümpchen vor neuem Zusatz von Salzsäure sorgfältig zerkleinert und das vollständige Verdampfen zur Trockne jedesmal durch Erhitzung der Schale auf 110 bis 120° C. (im Luftbad) sicher bewirkt. Die Wolframsäure wird mittelst Decantation durch ein Filter ausgewaschen und dem Waschwasser, um das milchige Durchlaufen der Säure zu verhindern, etwas Salmiak oder besser noch etwas Salzsäure zugesetzt.

Statt 0,3216, — 0,6432 und 0,3235 Grm. erhielt
Scheibler 0,3209, — 0,6416 „ 0,3223 „

2. Die Berzelius'sche Methode, welche nur bei löslichen Wolframiaten anwendbar ist, und darin besteht, dass man die kaum saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht, dem man etwas salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt hat, denselben trocknet und glüht, wobei die Wolframsäure rein zurück bleibt, gab vorzügliche Resultate. Scheibler erhielt

statt 0,3216, — 0,3216 und 0,3235
0,3214, — 0,3211 „ 0,3228

und bemerkt, dass es zweckmässig sei, nach der Fällung des wolframsauren Quecksilberoxyduls der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zuzusetzen, bis der weisse Niederschlag von braunschwarzer Farbe erscheint.

3. Die Methode von Margueritte, nur bei den Alkalisalzen der Wolframsäure zu benutzen, lässt die Salzlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampfen, den Rückstand schwach bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure glühen, mit Wasser behandeln und die unlöslich bleibende Wolframsäure von der entstandenen Lösung des zweifach schwefelsauren Alkalis durch Filtration trennen. Scheibler erhielt nach dieser Methode gute Resultate, und zwar:

anstatt 0,3216, — 0,6432 und 0,3235
0,3210, — 0,6420 „ 0,3227.

Derselbe empfiehlt, die freie Schwefelsäure bei möglichst niedrig gehaltener Glühhitze zu verjagen, damit nicht wieder, unter Austreibung von Schwefelsäure, partielle Rückbildung wolframsauren Salzes eintrete, — das Auswaschen zu bewirken, indem man, am besten mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser, durch ein Filter decantirt, — die Wolframsäure zuletzt mit einigen Tropfen Salpetersäure zu durchfeuchten, dann zu trocknen und zu glühen, wobei das Filter getrennt einzuäschern ist. Die nach

diesem Verfahren abgeschiedene Wolframsäure nimmt, leichter als anders dargestellte, beim Glühen durch geringe Desoxydation eine grünlichblaue Farbe an, ein Umstand, der jedoch auf das Resultat fast ohne Einfluss ist.

Reaction auf Vanadinsäure. Werther (Journ. f. prakt. Chem. 83. 195) ermittelte folgende neue Reaction auf Vanadinsäure, ohne dass es ihm bis jetzt gelungen wäre, in Betreff des dabei Statt findenden chemischen Vorganges eine Erklärung zu geben.

Schüttelt man eine angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Alkalis mit Wasserstoffhyperoxyd, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an von der Schattirung des essigsauren Eisenoxydes. Fügt man Aether zu und schüttelt, so behält die Lösung ihre Farbe, der Aether bleibt ungefärbt. Das gleiche Resultat erhält man auch mit nach R. Böttger's Methode mittelst erhitzten Bimssteins bereitetem sogenanntem ozonisirten Aether, sowie mit dem durch die bekannte Chromsäurereaction gebläueten Aether, welcher sich dabei ganz oder theilweise entfärbt. Mittelst der angeführten Reaction kann man Vanadinsäure noch deutlich erkennen, wenn von ihr $^1/_{40000}$ anwesend ist, eine Lösung mit $^1/_{84000}$ wird noch schwach rosaroth. Die Lösung muss, wie erwähnt, stets angesäuert sein, die Art der Säure scheint gleichgültig, wenigstens liessen sich Unterschiede nicht bemerken, mochte nun Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure genommen werden. Beim Eindampfen einer so gerötheten Vanadinsäurelösung erhält sich die Farbe bis zu ziemlich starker Concentration der Flüssigkeit, dann verschwindet sie plötzlich und beim Verdampfen zur Trockne bleibt ein grünlicher Rückstand. Macht man die geröthete Lösung alkalisch, so tritt sofortige Entfärbung ein, ohne dass sich irgend etwas ausscheidet. Anwesenheit von Chromsäure stört die Reaction nicht, da wie aus Obigem bereits hervorgeht, die Vanadinsäure stärkere Neigung als die Chromsäure hat, jene Veränderung durch Wasserstoffhyperoxyd zu erleiden.

Ermittelung der Chromsäure. Aus dem vorstehend Mitgetheilten ergibt sich, dass die Entdeckung der Chromsäure mittelst Aether und Wasserstoffhyperoxyd durch anwesende Vanadinsäure sehr beeinträchtigt, ja ganz verhindert wird. So fand Werther (a. a. O.), dass in einer Lösung, welche von Vanadinsäure wie von Chromsäure je $^1/_{10000}$ enthielt, durch Wasserstoffhyperoxyd und Aether, erstere deutlich, letztere gar nicht erkannt wurde. Erst als er die Chromsäure bis auf $^1/_{2000}$ steigerte, wurde der über der rothen wässrigen Lösung schwimmende Aether blau.

Quantitative Bestimmung des Selens. H. Rose (Pogg. Annal. 113. 472) hat eine ausführliche Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Selens angestellt und dabei nachstehende Resultate erhalten.

1. Das beste Fällungsmittel für Selen, wenn es als selenige Säure vorhanden, ist schweflige Säure. Sie wirkt jedoch nicht, wenn sie zu einer Lösung von reiner seleniger Säure gefügt wird; erst bei Zusatz von Salzsäure beginnt die Reduction. Schwefelsäure kann die Salzsäure nicht genügend ersetzen. — Phosphorige Säure reducirt bei Gegenwart von Salzsäure die selenige Säure zwar auch und endlich auch vollständig, aber die Reduction erfolgt weit langsamer und schwieriger als durch schweflige Säure.

2. Die Bestimmung des Selens durch Fällung der wässrigen Lösung des Selencyankaliums mit Salzsäure, welche schon Oppenheim[1]) angewandt hatte, liefert sehr gute Resultate, jedoch nur, wenn folgende Umstände beobachtet werden: a) die Ueberführung des in selenigsauren oder selensauren Salzen enthaltenen Selens in Selencyankalium geschieht durch Schmelzen mit etwa der sieben- bis achtfachen Menge gewöhnlichen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums in einem langhalsigen Glaskolben oder auch in einem Porzellantiegel und zwar im Wasserstoffstrome, wobei Sorge zu tragen, dass auch beim Erkalten keine atmosphärische Luft auf die Schmelze wirkt. Die Schmelztemperatur ist so niedrig, dass das Porzellan oder Glas nicht angegriffen wird. Das Mengen des Cyankaliums mit der zu untersuchenden Verbindung geschieht im Glaskolben oder Porzellantiegel; das Gemenge bedeckt man noch mit etwas Cyankalium. — b) Selenige oder Selensäure dürfen nicht direct mit Cyankalium geschmolzen werden, sondern sie sind zunächst mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zur Trockne zu verdampfen, sonst findet Verlust durch Verflüchtigung von seleniger Säure Statt. — Der Abdampfungsrückstand wird mit dem Cyankalium, so viel es sich thun lässt, gemengt. — c) Selen kann nicht bloss durch Schmelzen mit Cyankalium in Selencyankalium übergeführt werden, sondern auch schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Cyankalium. Ist das Selen in fein zertheiltem Zustande, so wird es ziemlich leicht aufgelöst; die Säuren des Selens dagegen liefern beim Kochen mit Cyankaliumlösung kein Selencyankalium. — d) Die durch Schmelzen mit Cyankalium erzeugte Masse ist von brauner Farbe; sie löst sich vollständig in Wasser zu einer farblosen Lösung auf. Man verdünnt diese mit nicht zu vielem Wasser, erhitzt sie längere Zeit zum Kochen, lässt erkalten, übersättigt mit Salzsäure und

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280.

erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Nach 12 oder 24 Stunden hat sich alles Selen vollständig ausgeschieden; man filtrirt es ab, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. — Das erste Kochen der Lösung hat den Zweck, eine kleine Menge in der Schmelze enthaltenen Selenkaliums durch Einwirkung des überschüssigen Cyankaliums in Selencyankalium zu verwandeln. Die Verdünnung der Schmelze-Lösung mit Wasser darf nicht zu weit gehen, sonst scheidet sich das Selen schwerer und weit langsamer ab. Ballt sich das Selen beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze der Mutterlauge einschliessen und sein Gewicht fällt daher zu hoch aus. In solchen Fällen löst man es zur Controle in Salpetersäure und fällt nach Zusatz von Salzsäure durch schweflige Säure. — e) In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit ist gewöhnlich kein Selen mehr, oder es sind nur äusserst geringe Spuren davon zu entdecken, die als selenige Säure vorhanden und durch schweflige Säure zu fällen sind.

3. Schmelzt man die Säuren des Selens oder ihre Salze mit der fünf- bis sechsfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis und einem gleichen Gewichte von Chlorkalium oder Chlornatrium, nachdem man das Gemenge noch mit einer Schicht des alkalischen Chlormetalles bedeckt hat, in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom bei einer nicht zu niedrigen Temperatur eine Viertelstunde lang und lässt im raschen Wasserstoffstrom erkalten, so enthält die röthlichbraune Schmelze fast alles Selen als Selen-Alkalimetall. Löst man in ziemlich viel Wasser und leitet durch die anfangs wenig gefärbte Lösung einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft, so wird die Farbe dunkelbraun und endlich scheidet sich alles als Selenalkalimetall vorhanden gewesene Selen vollständig ab. Nach 18—20 Stunden kann es abfiltrirt werden. Nach dem Auswaschen wird es bei 100° getrocknet. Diese Methode hat das Missliche, dass sich beim Schmelzen Porzellanstückchen vom Tiegel lösen, wesshalb man den Tiegel vorher und nachher wägen und die Differenz vom erhaltenen Selen abziehen, oder aber dieses in Salpetersäure lösen und die beigemengten Porzellanstückchen bestimmen muss. Auch sind die Resultate nicht so genau wie bei der in 2. genannten Methode, weil man das Schmelzen nicht im Glaskolben vornehmen kann, und weil kleine Mengen der Selensäuren unreducirt bleiben. Erhalten wurden statt 100 nur 96,88 Selen.

4. Aus den Lösungen der selenigen Säure lässt sich das Selen durch Schwefelwasserstoff vollständig fällen. Der Niederschlag enthält auf 1 Aeq. Se. 2 Aeq. S. und zwar beide nicht verbunden, sondern nur gemengt. Trocknet man den Niederschlag bei oder etwas unter 100° C., so lässt sich daraus das Gewicht des Selens mit Genauigkeit berechnen.

— Sollte dem Niederschlag weiterer Schwefel beigemengt sein, so oxydirt man jenen im feuchten Zustande mit dem Filter. Man kann sich hierzu des Königswassers oder besser der Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, auch der rauchenden Salpetersäure bedienen. Am leichtesten aber gelingt die Oxydation, wenn man Kalilauge zufügt und unter gleichzeitiger Erhitzung Chlorgas einleitet. Die Vorsicht erfordert, dass man nicht nur das Selen sondern auch den Schwefel vollständig oxydirt, weil dieser Selen einschliessen kann. Die Selensäure enthaltende Lösung wird erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt von Neuem. Riecht sie dann nicht mehr nach Chlor, so fällt man die selenige Säure durch schweflige Säure (siehe 1.).

5. Hat man reine selenige Säure gelöst in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser, so kann man dieselbe dadurch bestimmen, dass man die Lösung im Wasserbad zur Trockne verdampft und den bei 100° (nicht bei höherer Temperatur) getrockneten Rückstand wägt. Enthält die Lösung Salpetersäure, so genügt einmaliges Eindampfen nicht, um diese vollständig zu entfernen; man muss vielmehr etwas Wasser zufügen und nochmals eindampfen. Versuche, die selenige Säure dadurch zu bestimmen, dass man die Lösung mit Salpetersäure und einer gewogenen Menge Bleioxyd abdampfte nnd den Rückstand glühte in der Hoffnung, dass der letztere alles Selen als Selensäure enthalte, gaben, da etwas selenige Säure sich verflüchtigte, zu niedrige Resultate.

6. Die Bestimmung der Selensäure als selensaurer Baryt gibt ganz unbefriedigende Resultate und ist durchaus unzulässig. Der selensaure Baryt hat nämlich in weit höherem Grade als der schwefelsaure die Eigenschaft, lösliche Salze mit niederzureissen und sie beim Auswaschen nicht abzugeben, auch ist er durchaus nicht so unauflöslich wie der schwefelsaure Baryt, namentlich nicht in verdünnten Säuren; selbst bei Zusatz von Alkohol ist die Fällung nicht vollständig. — Die Selensäure muss daher in der Weise bestimmt werden, dass man sie durch Behandlung mit Salzsäure in der Siedehitze in selenige Säure verwandelt und diese mit schwefliger Säure fällt. Zu bemerken ist dabei nur, dass bei schwer- und unlöslichen Verbindungen, namentlich bei selensaurem Baryt, diese Umwandlung sehr schwierig erfolgt. Man zersetzt solche daher mit kohlensaurem Alkali[1]) (bei selensaurem Baryt genügt schon Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur) und bestimmt die Selensäure alsdann in der Lösung des selensauren

---

[1]) Poggend. Annal. 113. 637.

Alkalis. Ist selensaurer Baryt mit schwefelsaurem gemengt, so genügt jedoch kalte Digestion nicht, um das selensaure Salz zu zersetzen.

Trennung des Selens vom Tellur, Schwefel und den Metallen. H. Rose (Pogg. Annal. 113. 621) hat darüber eine neue Untersuchung veröffentlicht, der ich die folgenden Resultate entnehme.

1. Die schon von Oppenheim angewandte Methode, Tellur von Selen zu trennen, indem man sie mit Cyankalium schmelzt, die Schmelze mit Wasser behandelt, aus der Lösung durch Lufteinwirkung oder einen Kohlensäurestrom das Tellur abscheidet und aus dem Filtrate schliesslich das Selen mit Chlorwasserstoffsäure fällt, erfordert vor Allem, dass man beim Schmelzen die Bedingungen einhält, welche Seite 73. 2 als zum Gelingen nothwendig aufgeführt worden sind. Ein Kolben mit langem Halse ist — da sich Tellur noch empfindlicher als Selen gegen kleine Mengen atmosphärischer Luft erweist — als Schmelzgefäss einem Porzellantiegel vorzuziehen. — Nachdem das Ganze im Strome von Wasserstoffgas vollständig erkaltet ist, löst man die geschmolzene Masse in vielem Wasser, wodurch sich schon Tellur ausscheidet, und leitet durch die Flüssigkeit einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tellur abfiltrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird so behandelt, wie Seite 73. 2 mitgetheilt worden ist. Man erwärmt sie, um das in ihr enthaltene Selenkalium in Selencyankalium zu verwandeln, lässt erkalten, und fällt mittelst Chlorwasserstoffsäure das Selen. Bei einer Probeanalyse wurden 99.28 Proc. des angewandten Tellurs und 99,78 Proc. des genommenen Selens erhalten. Die Gegenwart von schwefelsauren Salzen beeinträchtigt das Gelingen der Trennung nicht.

2. Selen von Schwefel. a) Die Trennung geschieht am zweckmässigsten vermittelst des Cyankaliums, und zwar nach zwei Methoden. Nach der einen kann man nur die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel, nicht die oxydirten Verbindungen beider Körper zerlegen; nach der andern können sowohl die oxydirten als auch die nicht oxydirten Verbindungen geschieden werden.

Nach der ersten Methode wird die Verbindung von Schwefel und von Selen so fein wie möglich gepulvert, und mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von Cyankalium längere Zeit nur so stark erhitzt, dass der ausgeschiedene Schwefel sich nicht zusammenballen kann, und darauf damit gekocht. Das Selen löst sich im gepulverten Zustande leicht durch's Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium auf; der Schwefel hingegen sehr langsam, und es ist oft nicht gut möglich, so lange mit

dem Erhitzen fortzufahren, bis er sich völlig gelöst hat. Wenn daher der Schwefel von gelber Farbe sich abgeschieden hat, so wird er abgewaschen und seinem Gewichte nach bestimmt. Die Flüssigkeit enthält Selencyankalium und Rhodankalium. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dadurch alles Selen. Dasselbe fällt oft, namentlich aus sehr verdünnten Lösungen, langsam, und bisweilen erst vollständig nach mehreren Tagen. Die Lösung sieht oft bläulich aus; in diesem Falle setzt sich noch nach langem Stehen etwas Selen aus derselben ab. Das Selen wird nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und seinem Gewichte nach bestimmt. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Uebersättigung derselben mit Kalihydrat Chlorgas geleitet, während sie erwärmt wird, um die Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure zu oxydiren, welche darauf als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird. Bei einer Probeanalyse erhielt man 99,24 Selen statt 100, der Schwefel wurde nicht bestimmt.

Nach der zweiten Methode schmelzt man die Substanz mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse in einem Strome von Wasserstoffgas auf die Seite 73. 2 beschriebene Weise. Nach dem Erkalten löst man die geschmolzene Masse in Wasser auf, worin sie vollständig auflöslich ist, und bringt die Lösung bis zum Kochen um alles darin enthaltene Selenkalium in Selencyankalium zu verwandeln, wobei auch das etwa vorhandene Schwefelkalium in Rhodankalium übergeführt wird. Darauf übersättigt man die Lösung nach dem vollständigen Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure und lässt das Ganze längere Zeit (mehrere Tage) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Selen sich vollständig abgeschieden hat, filtrirt dasselbe, und oxydirt in der abfiltrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Kalihydrat das Rhodan zu Schwefelsäure, welche sodann als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Da die Abscheidung des Selens aus der Lösung des Selencyankaliums durch Chlorwasserstoffsäure eine etwas lange Zeit erfordert, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird, so kann man dieselbe ausserordentlich durch Erhitzung der Lösung beschleunigen. Diess darf indessen nicht in offnen Gefässen geschehen, da dann etwas von der in der Lösung enthaltenen Rhodanwasserstoffsäure entweichen würde, wodurch die nachherige Schwefelbestimmung ungenau wird. Man bringt daher die Flüssigkeit in einen Kolben und verbindet diesen mit einem Kugelapparat, welcher eine verdünnte Lösung von Kalihydrat enthält. Man übersättigt darauf die Lösung des Selencyan — und des Rhodankaliums mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt sie allmählich bis zum ge-

linden Kochen, und hört damit auf, wenn eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt und in dem Filtrate sowohl, als auch in der Flüssigkeit des Kugelapparates das Rhodan durch Chlorgas zu Schwefelsäure oxydirt, welche als schwefelsaurer Baryt bestimmt wird. — Auf diese Weise können sowohl die Verbindungen untersucht werden, welche Schwefel und Selen, als auch die, welche die Säuren derselben enthalten. Die schwefelsauren Alkalien werden durch's Schmelzen mit Cyankalium nur ganz unvollständig zersetzt. Die Schmelze enthält daher neben viel unzersetztem schwefelsaurem Salz, Rhodanmetall und möglichenfalls Schwefelmetall, welches letztere aber beim Kochen mit Wasser und dem noch vorhandenen Cyankaliumüberschuss auch noch in Rhodankalium verwandelt wird. — Bei einer Probeanalyse erhielt man 99,57 Proc. Selen. —

Schwierigkeiten macht bei dieser Methode die Bestimmung des Schwefels als schwefelsaurer Baryt, weil die Flüssigkeit, aus der er sich ausscheidet, so reich an Alkalisalzen ist, vergl. Seite 80.

b) Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Chloralkalimetall kann man Selen und Schwefel trennen. Man verfährt zunächst so wie Seite 74. 3 angegeben. Durch die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit leitet man Chlorgas, während man sie erwärmt und fällt die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die Methode ist misslicher als die in a angeführte und gibt leicht weniger genaue Resultate.

c) Löst man Selen und Schwefel durch Behandlung mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure und versucht die Trennung in der Art, dass man zuerst die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, dann im Filtrat die selenige Säure durch schweflige Säure fällt, so findet man, dass es schwer ist, den schwefelsauren Baryt frei von selenigsaurem Baryt zu erhalten.

d) Die Methode, Schwefel und Selen durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali zu oxydiren, die Lösung nach Zusatz von Salpetersäure mittelst eines Barytsalzes zu fällen, das Gemenge von schwefel- und selensaurem Baryt zu wägen, dann in Wasserstoff zu glühen, das entstandene Selenbaryum durch verdünnte Salzsäure auszuziehen, den zurück bleibenden schwefelsauren Baryt wieder zu wägen und den selensauren aus der Differenz zu finden, gibt schon aus dem Grunde ungenaue Resultate, weil die Bestimmung des Selens als selensaurer Baryt eine ungenaue ist, siehe Seite 75. 6.

e) Um Schwefel auf Selengehalt rasch zu prüfen, kocht man denselben im fein gepulverten Zustand mit einer Lösung von Cyankalium,

filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und erwartet, ob eine röthliche Trübung von Selen entsteht.

3. Selen von Schwefel und Tellur. Auch zur Trennung der 3 Elemente bietet das Cyankalium das beste Mittel. Man verfährt zunächst so wie bei der Trennung des Tellurs vom Schwefel (Seite 76. 1) angegeben, dann — nach Abscheidung des Tellurs — so wie bei der Trennung des Selens vom Schwefel, zweite Methode (Seite 77) vorgeschrieben. — Die oxydirten Verbindungen der genannten Elemente werden auf dieselbe Weise behandelt.

4. Selen von den Metallen. Fügt man Schwefelammonium zu einer Lösung von seleniger Säure, so fällt zuerst rothes Selen und das Schwefelammonium wird höher geschwefelt; setzt man aber darauf mehr Schwefelammonium hinzu, so erhält man eine vollständige Lösung, in welcher weder durch's Kochen noch durch Verdünnung mit Wasser ein Niederschlag entsteht. Ungeachtet dieses Verhaltens gelingt es nicht, die Metalle, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium unlöslich sind, durch letzteres von Selen zu trennen; es bleiben vielmehr, worauf schon Wohlwill aufmerksam gemacht hatte, die Schwefelmetalle selenhaltig. — Auch wenn man mit kohlensaurem Alkali und Schwefel schmelzt und die Masse mit Wasser behandelt, wird kein besseres Resultat erhalten. — Nur wenn Metalloxyde an Selensäure gebunden sind, könnten sie wohl durch Schwefelammonium von der Selensäure getrennt werden, da diese durch Schwefelammonium nicht verändert wird; jedoch hat Rose in dieser Beziehung Versuche noch nicht angestellt.

Die Verbindungen des Selens mit Metallen können in den meisten Fällen am zweckmässigsten durch Erhitzen in Chlorgas untersucht werden. Es wird dann das flüchtige Chlorselen von den nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Das Chlorselen verflüchtigt sich, je nach dem Zuströmen des Chlorgases als Selenchlorür, das eine pommeranzengelbe ölige Flüssigkeit bildet, oder als Selenchlorid. — Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas bei weitem leichter zersetzt, als die einfachen Schwefelmetalle, Arsenik — und Antimonmetalle, so dass diese Zersetzungsweise sehr empfohlen werden kann.

Aus sauren Lösungen von selenigsauren Metalloxyden, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann die selenige Säure von denselben durch dieses Reagens getrennt und als Schwefelselen gefällt werden. Von andern Metalloxyden kann aus den Lösungen in Chlorwasserstoffsäure das Selen durch schweflige Säure getrennt werden.

Die leichteste Bestimmung der Alkalien und der alkalischen Erden in ihren Verbindungen mit den Säuren des Selens ist die vermittelst

Chlorammoniums. Man mengt die Verbindungen mit der fünffachen Menge von Chlorammonium und erhitzt das Gemenge im Porzellantiegel. Schon durch einmalige Behandlung ist alles Selen verflüchtigt worden, so dass man aus dem Gewicht des rückständigen Chlormetalls die Menge der Base bestimmen kann. Der Sicherheit wegen unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung mit Chlorammonium. — Auf dieselbe Weise können auch starke Basen in ihren Verbindungen mit den Säuren des Tellurs bestimmt werden. Auch hier genügt in der Regel einmalige Behandlung mit Chlorammonium.

Bestimmung der Schwefelsäure. H. Rose (Pogg. Annal. 113. 627) macht neuerdings darauf aufmerksam, welche Schwierigkeiten es habe, schwefelsauren Baryt, wenn er aus Flüssigkeiten gefällt wird, die viele Salze enthalten, und wären es auch nur Alkalisalze, rein zu erhalten. Bei einer Probeanalyse, bei welcher eine gewogene Menge schwefelsaures Kali, welches in einer ziemlich concentrirten, angesäuerten Lösung von Chlorkalium und chlorsaurem Kali enthalten war, mit Chlorbaryum versetzt wurde, erhielt man, obgleich der Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure und darauf so lange mit heissem Wasser ausgewaschen worden, bis im Waschwasser weder Salzsäure noch Baryt mehr zu entdecken war, nach dem Rothglühen desselben 105,62 schwefelsauren Baryt statt 100. Beim Auswaschen des geglühten Niederschlags mit Wasser wurde etwas Chlorbaryum und Chlorkalium gelöst, und der Niederschlag entsprach, wieder geglüht, 104,49 Procent und nach dem Weissglühen 104,14 Procent. Jetzt mit verdünnter Salzsäure und dann mit siedendem Wasser ausgewaschen und wieder geglüht, entsprach das Gewicht 103,10 Proc. — Man schmelzte jetzt mit kohlensaurem Kali, behandelte mit Wasser, fällte im angesäuerten Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und erhielt zuerst 103,27, und nach nochmaligem Behandeln mit Salzsäure und Wasser, wobei kein Barytsalz, sondern Chlorkalium in Lösung überging, 101,63 Proc. Weiter wurde die Untersuchung nicht fortgesetzt. Sie zeigt zur Genüge, mit welcher Schwierigkeit man oft zu kämpfen hat, um den schwefelsauren Baryt rein zu erhalten, wenn man Schwefelsäure durch Barytsalze bestimmt; weit leichter gelingt diess, wenn man Baryt durch Schwefelsäure fällt.

Auf denselben Gegenstand hat auch, bei Gelegenheit der Analyse des Alaunsteins (Journ. f. prakt. Chem. 83. 456), Al. Mitscherlich aufmerksam gemacht. Als er aus der salzsauren Lösung des Alaunsteins die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällte, enthielt der ausgewaschene Niederschlag Thonerde, Kali und Kalk in sehr wägbaren Mengen. Zur

Befreiung des Barytniederschlages von diesen Beimengungen wurde der Niederschlag in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch Wasser gefällt; der jetzt entstehende Niederschlag war rein, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die ursprünglich mit niedergerissenen Substanzen.

A. Mitscherlich empfiehlt diese Reinigungsmethode bei kleineren Mengen von schwefelsaurem Baryt überhaupt. Ich muss dabei darauf aufmerksam machen, dass aus ihrer unrichtigen Anwendung leicht ungenaue Resultate hervorgehen können; denn haften dem anfangs niedergefallenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt Barytsalze (Chlorbaryum, salpetersaurer Baryt) an, wie diess bekanntlich häufig der Fall ist, so erhält man bei der empfohlenen Reinigung auch deren Baryt als schwefelsauren und somit, wenn man den durch Wasser gefälltten Niederschlag wägt, die Schwefelsäure zu hoch.

Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen etc. H. Kolbe (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 130) wendet zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen ein Verfahren an, ähnlich dem, welches bei der Elementaranalyse organischer Körper in Gebrauch ist.

Das weithalsige Fläschchen a (Fig. 11) von etwa 100 CC. Inhalt, ist durch einen massiven, doppelt durchbohrten Gummistopfen leicht verschliessbar. Durch diesen Stopfen geht die unterhalb desselben etwas verengte Trichterröhre, deren unteres, dünn ausgezogenes Ende je nach Umständen entweder vertical hinabgeht und nahe über dem Boden mündet, oder, wie die Figur zeigt, ein wenig aufwärts gebogen ist. In die zweite grössere Oeffnung des Stopfens passt das ziemlich weite Ende eines knieförmig gebogenen Gasleitungsrohrs mit angeblasener Kugel b, welche mit Baumwolle gefüllt ist, oder auch ganz leer bleibt. Das Ganze ist an einem Drahte frei schwebend aufgehängt. Das wagrecht gebogene Ende des Entwicklungsrohres b wird mit einer gewöhnlichen Chlorcalciumröhre und diese mit einem in üblicher Art gefüllten und gewogenen Kaliapparate verbunden. Der letztere ist am äussersten Ende mit einem, Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden, Röhrchen verbunden, welches, mittelst eines übersiegelten Körkchens aufgesetzt, einen integrirenden Bestandtheil des Kaliapparates bildet. Das Röhrchen hat den Zweck, das aus der Kaliflüssigkeit beim Hindurchstreichen der Luft verdunstende Wasser zurückzuhalten.

Fig. 11

Nachdem Alles vorbereitet, schreitet man zur Zersetzung des kohlensauren Salzes. Es genügt nicht, dasselbe in das Kölbchen zu bringen und durch das Trichterrohr Säure einzugiessen; denn wenn auch letzteres

unten etwas aufwärts gebogen ist, so steigen doch unaufhörlich Kohlensäurebläschen darin auf. Vermieden wird diese Fehlerquelle aber einfach dadurch, dass man die Oeffnung des Trichterrohres mit Quecksilber absperrt. Die Art wie diess geschieht, ist verschieden, je nachdem einerseits in Wasser lösliche Salze oder in Wasser unlösliche, durch Säuren zersetzbare Salze in Stücken zur Untersuchung vorliegen, oder aber andererseits in Wasser unlösliche, durch Säuren zersetzbare Salze in Form feinen Pulvers.

Im ersten Falle genügt es, die Spitze des Trichterrohres, welche gerade oder gebogen sein kann, in eine auf dem Boden befindliche Quecksilberschicht eintauchen zu lassen. Nachdem die gewogene Substanz in das Kölbchen gebracht, der Stopfen eingesetzt und das Trichterrohr, wie erwähnt, durch Quecksilber abgesperrt ist, bringt man zuerst Wasser dann Säure, letztere in kleinen Portionen, in das Kölbchen und zwar dadurch, dass man die Flüssigkeiten in das Trichterrohr giesst und mittelst eines Kautschukschlauches vorsichtig an dem Ausgangsrohre des Kaliapparates saugt. Die Kohlensäureentwicklung geht, wenn man nicht zu viel Säure auf einmal anwendet, ruhig von Statten; gegen Ende unterstützt man die Zersetzung durch Wärme. Um zuletzt alle in der sauren Zersetzungsflüssigkeit noch aufgelöste Kohlensäure zu entfernen und ebenfalls dem Kaliapparate zuzuführen, genügt es nicht, durch Saugen am Ausgangsrohr des Kaliapparates Luft durch das Trichterrohr hindurch zu ziehen, sondern die Flüssigkeit muss während dem bis zum Aufkochen erhitzt werden, was auch dann ohne allen Nachtheil geschehen kann, wenn man verdünnte Salzsäure zur Zersetzung angewandt hat. Keine Spur Salzsäure gelangt dabei in den Kaliapparat.

Im zweiten Falle ist der Verschluss des Trichterrohres durch eine den Boden des Gefässes bedeckende Quecksilberschicht unthunlich, weil das Quecksilber einen Theil des Pulvers einhüllt und vor der Einwirkung der Säure schützt. In diesem Falle bewirkt man den Verschluss zweckmässig durch einen kleinen Quecksilbertropfen, den man in den Trichter eingiesst, nachdem man durch denselben die Säure in das Zersetzungsgefäss hat einfliessen lassen. Dieser Quecksilbertropfen bleibt in der engen aufwärts gebogenen Spitze des Trichterrohres und hindert vollständig die Communication nach aussen. Will man hernach auf's Neue Säure in das Zersetzungsgefäss einbringen, so giesst man davon nach Bedarf in den Trichter und saugt am Ausgangsrohr des Kaliapparates. Der Quecksilbertropfen fliesst dann aus, die darüberstehende Flüssigkeit folgt nach und der Verschluss wird sofort durch ein neues Quecksilbertröpfchen wieder hergestellt. —

Die Gewichtszunahme des erkalteten Kaliapparates ist der genaue Ausdruck der entbundenen Kohlensäure. Kolbe erhielt bei der Analyse reinen kohlensauren Natrons und reinen Kalkspaths sehr gute Resultate.

Persoz (Comptes rend. 53. 239, Dingler's polytechn. Journ. 61. 440) hat ebenfalls eine neue Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen veröffentlicht. Sie beruht auf der Austreibung der Kohlensäure durch schmelzendes zweifach chromsaures Kali. Sein Apparat besteht aus folgenden Theilen, welche ich von vorn nach hinten fortschreitend aufführe:

1) Aspirator, 2) U-förmige Chlorcalciumröhre, 3) Kaliapparat, 4) Chlorcalciumrohr, 5) Schmelzrohr, 6) Röhren zur Reinigung der eindringenden Luft von Kohlensäure und Wasserdampf.

Das Schmelzrohr besteht aus einem Stücke Glasrohr, wie man solche zu Elementaranalysen anwendet, von 50—60 Centimeter Länge. Es wird in der Mitte sehr schwach U-förmig gebogen, die beiden Enden bleiben horizontal. Das hintere Ende wird mittelst eines kupfernen Hahns mit den die eindringende Luft reinigenden Röhren, das andere mit dem zum Kaliapparate führenden Chlorcalciumrohr verbunden.

In dieses Schmelzrohr bringt man 30—60 Grm. unmittelbar vorher geschmolzenes zweifach chromsaures Kali nebst 1—3 Grm. des zu analysirenden kohlensauren Salzes. Hierbei ist zu bemerken, dass unlösliche kohlensaure Salze fein gepulvert und mit dem chromsauren Kali gemengt werden müssen, während kohlensaure Alkalien in Stückchen zwischen das Schmelzmittel zu legen sind. Vor das Gemenge bringt man einen losen Propf von ausgeglühtem Asbest. Nachdem die Röhre auf beiden Seiten mit den oben genannten Apparaten verbunden ist, lässt man das Wasser aus dem Aspirator langsam ausfliessen, um einen Luftstrom zu bewirken und erhitzt die Schmelzröhre. Sobald das zweifach-chromsaure Kali in Fluss kommt, beginnt die Entbindung von Kohlensäure, welche sich während der ganzen Dauer des Versuches leicht mässigen lässt. Wenn die ganze Masse in ruhigem Flusse ist, beendigt man die Operation. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates ergibt die Menge der Kohlensäure, die des Chlorcalciumrohrs die des Wassers, sofern solches zugegen gewesen. Anwesenheit von alkalischen oder alkalischerdigen Sulfüren, von Oxysulfüren, von Kalk, von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen bringt keinen Nachtheil. — Dass mit Hülfe dieses allerdings etwas complicirten Verfahrens richtige Resultate erzielt werden müssen, soferne man mit der nöthigen Umsicht operirt, lässt sich besser aus dem bekannten Verhalten der in Rede kommenden Körper erschliessen, als aus den beigefügten Beleganalysen ersehen. —

Auf die Anwendung der Methode zur Soda- und Pottaschenprüfung komme ich im Abschnitte IV. des Berichtes zu sprechen.

In Betreff der Kohlensäurebestimmung bemerke ich endlich noch, dass, als A. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 83. 384) freie Kohlensäure in der Art bestimmen wollte, dass er sie auf überschüssiges Barytwasser wirken liess, dann bei Luftabschluss filtrirte, und im Filtrat den Barytüberschuss titrirte, er falsche Resultate erhielt, weil — wie besondere Versuche ergaben — die Substanz des Filtrirpapiers aus verdünnten Lösungen ohne Mitwirkung von Kohlensäure nicht unbeträchtliche Mengen von Barythydrat ausfällt.

Jodstärke und ihre Entfärbung beim Erhitzen. Pohl (Journ. für prakt. Chem. 83. 38) hat gefunden, dass durch Jodwasser oder Jodtinctur gebläute Kartoffelstärke durch wiederholte Behandlung mit kaltem reinen Wasser vollkommen entfärbt wird; fügt man dann wieder etwas Jodlösung zu, so tritt Bläuung ein, die man durch überschüssiges Wasser abermals entfernen kann. Es löst — nach Pohl — in diesem Falle das Wasser alles Jod, welches bloss mechanisch der Stärke adhärirt und höchst fein zertheilt mehr oder minder intensiv die Farbe seines Dampfes zeigt. Rascher bewirkt diese Entfärbung gebläueter Kartoffelstärke der Weingeist, welcher bekanntlich ein viel besseres Lösungsmittel für Jod als das Wasser ist.

Die Entfärbung mit Jod gebläueten Stärkekleisters beim Erhitzen, welche bekanntlich E. Baudrimont (Compt. rend. LI. p. 825) durch die Annahme zu erklären versuchte, dass dabei das der Stärke mechanisch anhaftende Jod in Dampf verwandelt werde, als stagnirende Dampfschicht über der Flüssigkeit schwebe und beim Erkalten wieder absorbirt werde, beruht nach Pohl auf anderer Ursache. Nach seiner Ansicht nimmt beim Erhitzen die Adhäsions- und Absorptionskraft der Stärke zum Jod ab, das Lösungsvermögen des Wassers für Letzteres hingegen zu, und es gibt einen Moment, in welchem das Jod von der Stärke in's Wasser übergeht und sogar zum Theil mit demselben verdampft. Erkaltet der Kleister, so findet das Umgekehrte Statt und es tritt — soferne durch Kochen nicht alles Jod verdampft ist — die Blaufärbung der Stärketheilchen wieder ein.

Die Ansicht Pohl's in Betreff des Grundes der Entfärbung der Jodamylumlösung beim Erhitzen ist die einzig richtige. Ganz auf demselben Grunde beruht es, dass, wie ich früher[1]) gezeigt habe, die Em-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 184.

pfindlichkeit der Jodamylum-Reaction in dem Maasse zunimmt, als die Temperatur abnimmt, sowie auch dass die Empfindlichkeit bis zu einem gewissen Grade mit der Menge des verwendeten Stärkekleisters zunimmt. Zum Beweise der letzten Behauptung mag folgender einfache Versuch dienen. 20 CC. einer Jodlösung, welche auf 1 Jod 333000 Th. Wasser enthielt, blieben bei 15° C. mit 1—3 Tropfen eines dünnen Stärkekleisters versetzt, farblos, beim vierten Tropfen trat die erste Spur von Blaufärbung ein, bei 8 Tropfen war sie stärker, bei 16 Tropfen noch stärker, aber erst bei 2—3 CC. erreichte sie ihr Maximum. — Von der Unrichtigkeit der oben erwähnten Baudrimont'schen Angabe überzeugt man sich leicht durch folgenden einfachen Versuch. Man erhitzt blaue Jodamylumlösung in einem damit fast angefüllten Probecylinder bis zur eingetretenen Entfärbung und taucht alsdann bei vollkommen ruhiger Haltung den untersten Theil in kaltes Wasser. Die hier sofort eintretende Bläuung zeigt zur Genüge, dass es nicht der wieder absorbirte, über dem Flüssigkeitsspiegel schwebende Joddampf ist, welcher die Wiederbläuung bewirkt. — Schliesslich bemerke ich auch noch, dass ich die Angabe Baudrimont's, in einer zugeschmolzenen Glasröhre befindliche blaue Jodamylumlösung entfärbe sich nicht beim Erhitzen, durchaus nicht bestätigt gefunden habe. Meine Versuche wurden mit Jodamylumlösung angestellt, welche nach der in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 257, angegebenen Vorschrift bereitet und tief blau war.

Bestimmung der Salpetersäure. Zur Bestimmung der Salpetersäure sind in den letzten Monaten drei neue Methoden in Vorschlag gekommen. Ich theile solche nachstehend mit dem Bemerken mit, dass ich in meiner zweiten Abhandlung «über die Bestimmung der Salpetersäure» darauf zurückkommen werde.

Persoz (Répertoire de Chim. appliquée 1861. 253, auch Dingler's polytechn. Journal 161. 284) empfiehlt zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter die Anwendung des zweifach chromsauren Kalis. Dasselbe treibt schmelzend die Salpetersäure aus, ohne die Chlormetalle zu zersetzen. Man operirt in folgender Weise: von einem Kuchen geschmolzenen und erkalteten Salpeters wägt man 2 bis 3 Grm. ab, gibt sie in einen sehr dünnen, aber hinreichend grossen Platintiegel, schüttet darauf etwa das doppelte Gewicht zweifach-chromsauren Kalis, welches vorher geschmolzen und pulverisirt worden ist, bedeckt den Tiegel mit einem tiefen schalenförmigen Deckel, wägt das Ganze und erhitzt vorsichtig. Die Reaction ist anfangs ziemlich lebhaft; es ist daher wichtig, dass der Deckel die angegebene Form hat, damit die hingespritzte Schmelze immer in die Mitte des Tiegels zurückzufallen strebt.

In dem Maasse als die salpetrigsauren Dämpfe weniger reichlich werden, erhöht man die Temperatur bis zur Dunkelrothgluth, bringt aber auch den Deckel zum Rothglühen, indem man auf ihn eine Gasflamme richtet. Nach beendigter Operation lässt man den Tiegel kurze Zeit offen, damit das darin enthaltene Gas durch Luft ersetzt wird, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust ist gleich der vorhanden gewesenen Salpetersäure.

Reich (Berg- und Hüttenmännische Zeitung. 1861. Nr. 21) treibt die Salpetersäure des zu untersuchenden salpetersauren Salzes durch Kieselsäure in Rothglühhitze aus und bestimmt die Menge der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust.

Sein Verfahren ist das folgende: der Salpeter wird bei niederer Temperatur geschmolzen, in ein erwärmtes Porzellanschälchen ausgegossen, gepulvert, und das Pulver vor dem Abwägen scharf getrocknet. Man bringt jetzt in einen Platintiegel 2 bis 3 Grm. Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des nach Angabe vorbereiteten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist.

Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich der gesuchten Menge Salpetersäure. — Schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so kann z. B. Chlornatrium sich verflüchtigen. Die Einwirkung reducirender Gase ist zu vermeiden. Eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge fand Reich geeigneter als eine Gaslampe mit Bunsen'schem Brenner.

Enthielte der Salpeter Substanzen, welche beim Umschmelzen nicht, wohl aber bei Einwirkung von Kieselsäure in Rothglühhitze verflüchtigt würden, so wäre die Methode nicht anwendbar. Die Beleganalysen des Verfassers gaben durchaus befriedigende Resultate. So fand Reich bei reinem Salpeter 99,96, — 100,8 und 99,3 Proc., — bei mit etwa $^4/_5$ Kochsalz gemengtem 99,95 Proc. Auch bei einem absichtlich verunreinigten salpetersauren Natron, welches 4,93 Procent fremde Salze (Eisenchlorid, Chlorcalcium, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Natron) enthielt, differirten das durch Bestimmung der fremden Bestandtheile und das direct gefundene salpetersaure Natron so gut wie nicht, denn jene Bestimmung gab 95,07, diese 95,1 Proc.

Wesentlich verschieden von diesen Bestimmungsmethoden ist die ganz kürzlich von Prof. Schulze (Chem. Centralblatt 1861, S. 657 und 833) mitgetheilte. Dieselbe stützt sich auf die von ihm gemachte Beobachtung, dass Salpetersäure ausnehmend leicht in Ammoniak umgewandelt wird, wenn man auf die in Kali- oder Natronlauge gebrachte Säure Zink, oder besser Aluminium oder Natriumamalgam einwirken lässt. Auf diese Reaction gründet der Verfasser sowohl eine Methode zu qualitativer Nachweisung, als eine solche zu quantitativer Bestimmung der Salpetersäure.

Handelt es sich bloss um Nachweisung, so bringt man das auf Salpetersäure zu prüfende Material, sei es unorganischer oder organischer Natur, z. B. Pflanzensäfte, Dünger- und Erdextracte u. s. w. mit Alkalilauge zusammen und kocht hinreichend lang, um jede Spur vorhandenen Ammoniaks auszutreiben. Der Zweck ist erreicht, wenn ein mit frisch bereiteter wässriger Hämatoxylinlösung getränkter Streifen schwedischen Filtrirpapiers, in den Kolben bis nahe zum Niveau der Flüssigkeit eingeführt, farblos bleibt. Man schüttet jetzt zu dem Gemisch in dem Kolben Zinkpulver, hängt das Hämatoxylinpapier wieder hinein und erwärmt. Unglaublich kleine Mengen von Salpetersäure geben sich alsdann durch die charakteristische Färbung des Hämatoxylins, welche vermöge der nun sich entwickelnden Ammoniakspuren auftritt, zu erkennen. Soll das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure angewandt werden, so müssen verschiedene Umstände genau berücksichtigt werden, sonst ist die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak unvollständig und die Bestimmung des Ammoniaks ungenau. Ich führe diese Umstände nachstehend gesondert auf. 1. Das Zink zerkleinert man am besten, indem man es heiss (in einem eisernen Mörser aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt) pulverisirt. Ehe es gebraucht wird, schüttelt man es mit Wasser, welchem ein Paar Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, fügt nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung auf je 2 Grm. Zink 1 Tropfen Platinchloridlösung zu, schwenkt um, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, giesst sie ab und wascht das nun verplatinirte Zink ein paar Mal mit Wasser aus. — 2. Die alkalische Flüssigkeit, welche auf das Zink wirken soll, muss so concentrirt sein, dass das gebildete Zinkoxyd in Lösung erhalten wird, Kalilauge also 1,3, Natronlauge 1,35 spec. Gewicht haben. — 3. Das Zink muss mit dem salpetersäurehaltigen Gemisch mindestens 3—5 Stunden kalt in Berührung bleiben, bevor man abdestilliren darf. — 4. Auf 0,1 bis 0,3 Grm. Salpetersäure sind 10—15 Grm. Zinkpulver und 20 Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht ausreichend. — 5. Da beim Destilliren in Folge der gleichzei-

tigen Gasentwicklung aus der Flüssigkeit leicht Flüssigkeitspartikelchen übergerissen werden, so muss zu dieser Operation ein Kolben genommen und das auf den Kolben aufgesetzte trompetenartig gewundene Entbindungsrohr bis zu der nach dem Condensationsgefässe abführenden Biegung während der Destillation auf 130° erhitzt werden. Eine derartige Erhitzung bewerkstelligt Schulze, in diesem wie in ähnlichen Fällen, mittelst eines das Rohr einschliessenden Metalltrichters, welcher mit Paraffin oder Oel gefüllt ist und seitlich von einer Flamme berührt wird. Einige Centimeter unterhalb des Randes hat der Trichter eine Tülle, durch welche der ein wenig abwärts gebogene obere Theil des Entbindungsrohres hindurchgeht, so dass auch dieser Theil von dem erhitzten Paraffin bedeckt ist, hier also noch keine Verdichtung der Dämpfe stattfinden kann. — 6. Die Dämpfe können nicht direct in einen Kugelapparat, sie müssen vielmehr, des beigemischten vielen Wasserdampfs halber, durch ein Kühlrohr gehen. An dies passt man eine hinreichend geräumige tubulirte Vorlage, welche Säure enthält. Um das hier etwa noch nicht condensirte Ammoniakgas nicht zu verlieren, lässt man die aus der Vorlage austretenden Gase entweder durch einen Kugelapparat, oder aber (und diese Einrichtung zieht der Verfasser vor) durch ein senkrechtes Rohr gehen, welches mit Glasperlen gefüllt ist. Letztere sind mit Säure benetzt, werden während des Versuchs damit benetzt erhalten und zuletzt in die Vorlage abgewaschen. — 7. Die Destillation wird fortgesetzt, bis etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens übergegangen ist. Bemerkt man dann an einem in den erkalteten Kolben hineingehaltenen Hämatoxylinpapier keine Ammoniakreaction mehr, so kann man sicher sein, dass der Versuch so weit gelungen ist. Derselbe ist dagegen zu verwerfen, wenn eine solche sich noch zeigt. — 8. Bei der Prüfung mit Hämatoxylinpapier hüte man sich wohl vor Täuschungen, wie solche durch Anwendung nicht frisch bereiteter Hämatoxylinlösung und besonders durch die in der Kolbenluft suspendirten Spritzpartikelchen des Alkaligemisches leicht herbeigeführt werden können.

Schulze erhielt, wenn er mit etwa 0,2 Grm. Salpeter und einem 200 CC. fassenden Destillationskolben arbeitete, meist genaue Resultate. bei grösseren Salpetermengen minderte sich die Genauigkeit. Das Ammoniak bestimmte er als Platinsalmiak; weitere Versuche, um die Anwendbarkeit der Methode bei Gegenwart organischer Substanzen zu prüfen, hat er sich vorbehalten.

III. Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reaction auf Cinchonin. Bill fand, dass Zusatz einer geringen Menge von gelbem Blutlaugensalz in Lösungen von Cinchoninsalzen Niederschläge erzeugt, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht lösen. Erst nach längerem vorsichtigen Erhitzen gelingt es, den Niederschlag wieder zu lösen; die Lösung trübt sich jedoch bald beim Erkalten und setzt dabei zahlreiche goldgelbe Krystalle ab, die keilförmige nach Art des Harnstoffs geschichtete Prismen darstellen. Bill gibt zum sicheren Gelingen folgende Cautelen an:

1. Verwendung einer zur Lösung gerade hinreichenden Säuremenge.
2. Langsames Einwirken der Wärme nach Bildung des ersten Niederschlags.
3. Muss man einen geringen Ueberschuss von Blutlaugensalz anwenden.

M. Seligsohn hat diese Reaction genau geprüft, er fand, dass man nur die ersten beiden Cautelen genau beachten müsse, um sichere Erfolge zu erzielen. Gute Resultate bekam S. in allen Fällen wo er reines Cinchonin mit vielem Wasser vermischte, darauf wenige Tropfen Salzsäure zusetzte, bis die Lösung deutlich sauer reagirte; die nach Zusatz des Reagens entstehenden flockigen Niederschläge lösten sich dann beim langsamen Erwärmen, und beim Erkalten setzten sich reichliche Krystalle ab, die entweder glänzende Schuppen oder lange, oft fächerartig vereinigte Nadeln darstellten. Auch ohne Erwärmen erhielt S. die für das Endresultat charakteristischen Krystalle. Alle in der Kälte entstandenen amorphen Niederschläge senken sich bald zu Boden und gehen mehr oder weniger schnell in den krystallinischen Zustand über. Unter dem Microscop lässt sich dieser Uebergang deutlich verfolgen; es werden neben den amorphen Massen unter dem Deckglase sehr bald Krystalle

bemerkbar, deren Form jedoch noch nicht genau bestimmbar ist. Nur an einzelnen Stellen zeigen sich prismatische und stark zugespitzte Säulen, die oft rosettenartig aneinander gelagert sind. Die ausgebildeten Formen, wie sie sich in älteren Krystallen darstellen, erscheinen als lange, stark zugespitzte und oft mehrschichtig übereinander gelagerte, prismatische Säulen. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich, schwer löslich in warmem Wasser, das dabei etwas bläuliche Färbung, bitteren Geschmack und neutrale Reaction zeigt. Salzsäure löst die stark decrepitirenden Krystalle leichter. — Dieses Uebergehen des amorphen Niederschlags in die krystallinische Form ist nach S. so charakteristisch für reines Cinchonin, dass man beim Ausbleiben der Reaction auf eine Verunreinigung des Cinchoninpräparats schliessen kann. — Rhodancinchonin, Jodcinchonin und chromsaures Cinchonin zeigen ein gleiches Verhalten. — Die Krystalle enthalten nach S. auf 1 Atom Cinchonin 1 Atom Ferrocyan.

Auffindung von Cinchonin im Harn mit Hülfe obiger Reaction. Zur Entscheidung ob sich die obige Reaction zur Auffindung von Cinchonin im Harn eigne, wurden 0,292 Grm. Cinchonin in verdünnter salzsaurer Lösung mit 250 CC. Urin versetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünntem Alkohol behandelt, das alkoholische Filtrat von Neuem eingedampft und dann in Wasser gelöst. Zusatz von Blutlaugensalz erzeugte mit einem Theile der Lösung augenblicklich einen gelben, etwas körnigen Niederschlag. Setzt man die Blutlaugensalzlösung sehr vorsichtig zu, um die Einwirkung von Reagens und Harnflüssigkeit langsam erfolgen zu lassen, so bleibt die Mischung im Anfang klar; nach einiger Zeit setzen sich jedoch an den Wandungen des Glases die goldgelben Schuppen des Cinchoninsalzes ab, die sich unter dem Microscop wieder als zugespitzte prismatische Säulen darstellten. — Nach einer am Abend genommenen Dosis von 10 Gran salzsauren Cinchonins konnte S. jedoch (bei Anwendung obigen Verfahrens) im Morgenharn (200 CC.) keine Spur desselben entdecken. (Medicin. Centralzeit. 1861. XXX. Jahrg. 17. Stück. p. 129 bis 132. Chem. Centrblt. 1861. p. 231.)

Reactionen auf Strychnin und Unterscheidung der Alkaloide. William A. Guy hat eine äusserst ausführliche und in die kleinsten Details eingehende Untersuchung veröffentlicht, welche sich namentlich auf die vorzüglichste Art bezieht, in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Strychnin mit Hülfe der bekannten Oxydationsmittel in gefärbte Producte überzuführen.

Die Abhandlung enthält grossentheils Bekanntes. Die wesentlichsten Resultate, die aus des Verfassers Versuchen hervorgehen, sind folgende: 1. Die Reactionen ruft man am besten auf weissen Platten oder in weissen flachen Gefässen von emaillirtem Glas oder Porzellan hervor. — 2. Das Strychnin löst man am zweckmässigsten zuerst in kalter, reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt dann das Oxydationsmittel zu. — 3. Letzteres wendet man besser in fester Form als gelöst an, wie denn überhaupt Verdünnung nicht zuträglich ist. — 4. Die Reihenfolge der bekannten Farbenerscheinungen tritt charakteristischer ein, wenn man ganz kleine, als wenn man grössere Mengen der Oxydationsmittel anwendet. — 5. Die Dauer der normalen Farbenerscheinungen ist folgende: die erst entstehende prächtig blaue oder Purpur-Farbe währt 30—45 Secunden, die dann eintretende weinrothe 1—3 Minuten, die zuletzt eintretende helle Orangefarbe einige Stunden oder Tage. — 6. Von den in Vorschlag gekommenen Oxydationsmitteln (Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, Ferridcyankalium, chromsaures Kali, übermangansaures Kali) ist von den unlöslichen das Bleihyperoxyd, von den löslichen das übermangansaure Kali das beste, und von diesen beiden verdient das letztere den Vorzug. — 7. Da manche andere Alkaloide unter gleichen Verhältnissen ähnliche Reactionen geben, so wäre bei mangelnder Aufmerksamkeit eine Verwechselung derselben mit Strychnin möglich. Die meisten derselben werden aber schon von Schwefelsäure allein gefärbt, was bei Strychnin nicht eintritt, und das Anilin, welches sich noch am ähnlichsten verhält, liefert, nach obigen Angaben behandelt, zuerst eine blassgrüne, allmählich etwas dunkler werdende, dann erst eine prächtig blaue Farbe, welche sich lange Zeit erhält und zuletzt in schwarz übergeht. — 8. Zur Untersuchung der Alkaloide überhaupt empfiehlt der Verfasser zuerst concentrirte Schwefelsäure in der Kälte auf sie einwirken zu lassen. Alle zerfallen alsdann in 2 Abtheilungen, deren erste mit kalter Schwefelsäure keine Färbung annimmt, während diess bei den Gliedern der zweiten Abtheilung der Fall ist. Indem er alsdann noch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in der Wärme und Hitze, Salpetersäure und die oben erwähnten Oxydationsmittel zu Hülfe nimmt, charakterisirt er die einzelnen Alkaloide, wie diess aus den nachstehenden beiden Tabellen zu ersehen ist.

Tafel I.

Alkaloide etc., welche sich mit kalter Schwefelsäure nicht färben.

Alkaloide etc.	Concentrirte Schwefelsäure.			Salpetersäure.	Concentrirte Schwefelsäure, dann übermangansaures Kali.	Beim Erhitzen.
	Kalt.	Warm.	Heiss.			
Cantharidin . . .	—	—	—	—	rothbraun	—
Asparagin	—	—	—	—	rothbraun	Kohle [3]
Caffëin und Thëin .	—	—	—	—	blassroth	—
Cinchonin	—	—	—	—	blassroth	Kohle [3]
Codëin	—	—	—	gelb		
Emetin	—	—	—	gelbbraun		
Strychnin	—	—	gelb [1]	blassroth [1]	blau, weinroth, orange	
Brucin	—	—	gelb [2]	roth [3]	roth, braun, orange, gelb	
Morphin	—	—	braun	orange [3]	braun, dann entfärbt	
Aesculin	—	—	braun [3]	gelb		
Atropin	—	—	braun [3]	—		
Meconin	—	blau				
Aconitin	—	braun				
Picrotoxin	—	gelb	braun	—	blassroth	Kohle [3]
Santonin	—	gelb	braun	—	blassroth	Kohle [1]
Narcotin	—	gelb	weinroth	gelb		
Amygdalin	—	blassroth	braun	—		
Naphthalin	—	blassroth	braun	gelb		

Tafel II.

Alkaloide etc., welche sich mit kalter Schwefelsäure färben.

Alkaloide etc.	Concentrirte Schwefelsäure.			Salpetersäure.	Schwefelsäure, dann übermangansaures Kali.
	Kalt.	Warm.	Heiss.		
Veratrin	orange [3]	scharlach	weinroth	—	
Piperin	orange [3]	rothbraun	grün [3]	orange [3]	
Delphinin	blassroth [1]	blassroth [2]	braun	—	gelb [1]
Salicin	blassroth [1]	blassroth [3]	weinroth	—	weinroth
Digitalin	roth-braun [1]	roth-braun [2]	roth-braun [3]	—	röthlichgelb
Elaterin	roth-braun [1]	roth-braun [2]	roth-braun [3]	—	blassroth [3]
Papaverin	purpur-farbig [3]	purpur-farbig [2]	purpur-farbig [1]	gelb	grün; schiefergrau
Paramorphin	purpur-farbig [1]	purpur-farbig [1]	purpur-farbig [3]	gelb	grün; braun
Chinin	gelb	gelb	gelbbraun	gelb	
Aloin	gelb	gelb [3]	grün	orange	
Jalapin	gelb	orange [3]	rothbraun	gelb	
Narcëin	gelb	roth-braun [3]	roth-braun [3]	grün-braun [3]	röthlichgelb
Phloridzin	gelb	roth-braun [3]	roth-braun [3]	roth-braun [3]	blassroth [3]
Solanin	gelb [3]	braun [2]	braun [3]	—	
Cubebin	blassroth [3]			gelb	
Chinoidin	braun	braun	braun	—	
Sanguinarin	roth-braun [2]	weinroth	weinroth	roth-braun [2]	

Die in den beiden Tabellen neben den Namen der Farben stehenden Zahlen drücken die Grade der Farben-Intensität aus. (Pharmac. Journal II. 558. 602. III. 11. 112.)

Trennung von Aethylamin, Bi- und Triaethylamin. A. W. Hofmann bewirkt die Trennung der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Jodaethyl sich bildenden Basen Aethyl-, Biaethyl- und Triaethylamin (das Tetraaethylammoniumoxydhydrat zerlegt sich bekanntlich schon bei der Destillation in Aethylamin, Aethylen und Wasser) nach folgender Methode, da eine einfache Trennung durch fractionirte Destillation trotz der Differenz ihrer Siedepunkte nicht gut gelingt. Man behandelt die drei Basen mit wasserfreiem Oxalaether, wodurch Aethylamin in Biaethyloxamid, und Biaethylamin in biaethyloxaminsaures Aethyloxyd übergeht, während Triaethylamin nicht verändert wird. Bei der Destillation der Masse im Wasserbade geht reines Triaethylamin über. Der Rückstand besteht aus dem krystallisirten Biaethyloxamid und dem öligen biaethyloxaminsauren Aether. Ersteres wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und liefert bei der Destillation mit Kali reines Aethylamin. Letzterer lässt sich durch Destillation reinigen, sein Siedpunkt liegt bei 260° C. Durch Zersetzen mit Kali bekommt man schliesslich reines Biaethylamin. (Chem. News. 53. pag. 307. Journ. f. pr. Chem. Bd. 83. p. 191.)

Neues Reagens auf Anilin. Lässt man durch wasserfreies Anilin, oder durch die Lösung des Anilins in Alkohol salpetrigsaures Gas strömen, so färben sich die Flüssigkeiten gelbbraun. Fügt man darauf Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig roth. Verdünnt man mit sehr viel Wasser, so geht die Farbe in Gelb über, ein Tropfen Säure stellt die rothe Farbe wieder her. Seide und Baumwolle färben sich darin vollkommen. (H. Ch. Mène, Compt. rend. T. 52. pag. 311.)

Ueber das Verhalten der Stärke gegen Wasser, Alkohol und Jodlösung. Pohl bemerkte, dass trockne Stärke selbst bei den stärksten Vergrösserungen betrachtet, keine Schichtenbildung zeigt, sondern dass letztere erst nach dem Benetzen mit Wasser hervortritt und wieder verschwindet, sobald das Wasser verdunstet ist. Benetzt man die Stärke mit absolutem Alkohol, so zeigt sich ebensowenig eine Schichtenbildung und selbst Aufkochen bringt keine weitere Veränderung hervor. Hat man zu dem Versuch wasserhaltigen Weingeist genommen und lässt man diesen frei verdunsten, so tritt in dem Maasse, als dieses geschieht, die Flüssigkeit also wasserreicher wird, die Schichtenbildung langsam hervor. — Die mit Alkohol behandelte Kartoffelstärke zeigte die Polarisationserscheinung schärfer als in mit Wasser benetztem Zustande. Der Kern tritt an der Kartoffelstärke unter Alkohol dunkel, fast schwarz hervor.

Versetzt man diese Stärke mit Alkohol und Jodtinktur, so wird selbe mehr minder braun gefärbt und erst nach Hinzugabe eines grossen Ueberschusses von Wasser erfolgt die gewöhnliche Jodreaction, wonach die Schichten ausgezeichnet deutlich hervortreten. Diese für die Auffindung der Stärke bei chemischen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen hochwichtige Thatsache erklärt sich einfach nach Pohl daraus, dass das Lösungsvermögen des Alkohols für Jod grösser ist als die Anziehungskraft der Stärke zum Jod. Diente zum Versuche Weingeist, so erscheint die blaue Färbung der Stärke in dem Maasse mit den Schichten, als die Flüssigkeit durch Verdampfen alkoholärmer wird. Durch Jodwasser oder Jodtinktur gebläuete Stärke kann durch wiederholte Behandlung mit kaltem, reinem Wasser vollkommen entfärbt werden, fügt man dann wieder etwas Jodlösung zu, so tritt Bläuung ein, die man durch überschüssiges Wasser abermals entfernen kann etc. Das Wasser löst in diesem Falle alles Jod, welches nach Pohl blos mechanisch der Stärke adhärirt. Rascher noch bewirkt diese Entfärbung Weingeist wegen seines grösseren Lösungsvermögens für Jod.

Weizenstärke zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Färbung mit Jod ist mehr rothviolett und das Wegwaschen des adhärirenden Jod's gelingt weit leichter, sowie mit weniger Wasser als bei der Kartoffelstärke. — Arrow-root-Stärke unterscheidet sich in der Farbennüance von jener der Kartoffel- und Weizenstärke, da die Farbe unter sonst gleichen Umständen am reinsten blau erscheint. Pohl vermuthet, dass die bei verschiedenen Stärkearten unter gleichen Umständen so ungleiche Nüancirung durch Jodlösungen, namentlich durch Jodwasser, ein gutes Mittel abgeben wird, um die in Form und Grösse sehr ähnlichen Stärkearten sicher unterscheiden zu können und verspricht darüber weitere Mittheilungen. — (Journ. f. pr. Chemie. Bd. 83. p. 35.)

Schweitzer's Lösungsmittel für Cellulose. Durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer erhielt Peligot krystallisirbare Verbindungen von salpetrigsaurem Kupferoxyd mit Ammon, die sich durch Zusatz von vielem Wasser unter Abscheidung von Kupferoxydhydrat zersetzen. Das so dargestellte Kupferoxydhydrat enthielt kaum nachweisbare Spuren von Ammon und hat die merkwürdige Eigenschaft, durch Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd überzugehen. Peligot erhielt dasselbe Produkt auch durch Fällen einer, mit etwas Ammonsalz versetzten, Kupfervitriollösung mit Kali oder Natron, ebenso als er eine schwach ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit vielem Wasser vermischte. Concentrirte Ammoniakflüssig-

keit löst 7 — 8 Proc. dieses Hydrats und die so erhaltene Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft Cellulose zu lösen in sehr hohem Grade, so dass sie Peligot namentlich zu diesem Zwecke empfiehlt. (Compt. rend. 1861. Tom. LIII. pag. 209.) — Schon Schlossberger hat im Jahre 1858 (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 107. p. 24) auf den störenden Einfluss aufmerksam gemacht, welchen die Gegenwart neutraler Salze auf die Lösungsfähigkeit des Kupferoxydammoniaks für Cellulose ausübt und daher, gerade so wie jetzt Peligot, eine möglichst concentrirte Lösung von gut ausgewaschenem Kupferoxydhydrat in Ammon zu demselben Zweck in Vorschlag gebracht.

Erkennung von Traubenzucker neben Rohrzucker. O. Schmidt bediente sich dazu folgender Methode: Wird eine Traubenzuckerlösung mit Bleiessig und Ammoniak vermischt, so entsteht ein weisser, nach einigen Augenblicken, besonders rasch beim Erwärmen sich roth färbender Niederschlag, während Rohrzucker bei gleicher Behandlung einen weissen Niederschlag gibt, dessen Farbe sich beim Erhitzen nicht ändert; geringe Mengen Traubenzucker, die dem Rohrzucker beigemengt sind, veranlassen sogleich die rothe Färbung des Niederschlags. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. p. 102.)

Reagens auf Traubenzucker. E. Mulder hat schon früher die alkalische Indiglösung als Probe auf Traubenzucker empfohlen. Am besten wird diese Probe auf folgende Weise genommen: Man bringt in die Proberöhre zuerst die wässerige Lösung von Indigblau in Schwefelsäure, fügt nun die traubenzuckerhaltige Flüssigkeit hinzu, kocht und setzt dann tropfenweise eine Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali zu, bis die Flüssigkeit etwas alkalisch ist. Ist Traubenzucker zugegen, so tritt Entfärbung ein, anderenfalls bleibt die Lösung blau. — (Scheik. Onderz. III. Deel. p. 25. — Chem. Centralblt. 1861. p. 176.)

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs. W. Knop wendet zur Bestimmung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen, welche in der Ackererde enthalten sind, so wie zur Elementaranalyse von Vegetabilien, die beim Verbrennen nach irgend einer der üblichen Bestimmungsarten wegen der Aschen Unbequemlichkeiten, wenn nicht Ungenauigkeiten mit sich bringen, die Verbrennung auf nassem Wege

mittelst Chromsäure an, mit Benutzung der von Gebr. Rogers und von Brunner schon gemachten Erfahrungen. Der Hauptmangel dieser Methode lag in der bei dem nothwendigen Erhitzen auftretenden stürmischen Kohlensäureentwickelung, die häufig ein Herausschleudern der Kalilauge bewirkte. Knop hat nun, um dies Verfahren brauchbar zu machen, einen besonderen Apparat aus vulcanisirtem Kautschuk anfertigen lassen, in welchem die entwickelte Kohlensäure, bevor sie in das dem Kaliapparate vorgelegte Chlorcalciumrohr tritt, sich erst ansammelt. Dieser Apparat wird zwischen das Gefäss, in welchem man die Substanz zersetzt und das Chlorcalciumrohr eingeschaltet. — Dieser Kautschukapparat ist auf folgende Weise hergestellt: 2 Kautschukplatten von elliptischer Gestalt werden aufeinander gelegt und an den Rändern luftdicht zusammengelöthet. Da wo die grosse Axe der Ellipse, welche jedes Blatt dieses Sackes darstellt, beiderseits endet, werden zwei Kautschukschläuche von Federkieldicke eingesetzt. — In der Ruhe liegen die beiden Blätter als ebene Flächen aufeinander. Man lasse sich zwei solcher Säcke von 500 CC. und 1 Liter Inhalt anfertigen.

Bei der Analyse wendet man 0,3 — 0,5 Grm. der organischen Substanz und 5 — 8 Grm. zweifach-chromsaures Kali an. Diese werden mit 50 CC. kalter Schwefelsäure (aus 1 Theil SO^3, HO und 1—2 Theile HO gemischt) zusammen in ein Glas von etwa 180 — 200 CC. Inhalt gebracht. Nun schüttet man die zu verbrennende Substanz ohne Weiteres in dieses Glas und verschliesst letzteres mittelst eines Korkes. Der Kork ist zwei Mal durchbohrt. In der einen Durchbohrung ist ein enges Glasrohr A eingefügt, das nach aussen hin über den Kork etwa 1 Fuss lang genommen wird, damit man es viele Male hintereinander brauchen kann. Dieses Rohr ist am Ende ausgezogen und zugeschmolzen und wird am Schlusse der Verbrennung mit einem Gasometer voll Luft in Verbindung gesetzt, damit die im Zersetzungsgefässe vorhandene Kohlensäure in den Kaliapparat getrieben werden kann.

In der anderen Durchbohrung befindet sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr, durch welches die gebildete Kohlensäure abgeführt wird. Glasröhren und Kautschukschläuche führen diese zunächst in einen kleinen fingerdicken Stehcylinder, in welchem sich etwas flüssiges Wasser niederschlagen mag, dann weiter in den oben beschriebenen Kautschuksack, diesem folgt ein starkes Chlorcalciumrohr und diesem endlich der Kaliapparat. Jeder der beiden Kautschukschläuche vom Kautschukapparate ist in einen Quetschhahn gespannt. Derjenige Quetschhahn a, welcher dem Chlorcalciumrohr zunächst liegt, wird geschlossen, der andere dem Zersetzungsgefässe zunächst liegende b, geöffnet.

Nun erhitzt man die Mischung mit einer kleinen Flamme fast bis zum Sieden. Der Kautschukbeutel wird durch die entwickelte Kohlensäure aufgetrieben und endlich, wenn die Substanz zerstört ist, wird auch der Quetschhahn b geschlossen. — Als Quetschhahn a wählt man einen solchen mit Stellschraube und öffnet diesen nun vorsichtig; der elastische Druck des Kautschuks treibt dann die Kohlensäure in den Kaliapparat. Gegen Ende drückt man den Kautschukbeutel mit einem Brettchen auf den Tisch, bis seine Blätter eben auf einander liegen. Nun öffnet man den Quetschhahn b, steckt das Ende des ausgezogenen Glasröhrchens A in das Kautschukrohr, welches es mit dem Luft-Gasometer verbinden soll und bricht die Spitze in dem Kautschukschlauch ab. Die Luft lässt man zuvor durch einen Kaliapparat streichen. Die Luft tritt nun kohlensäurefrei in das Zersetzungsgefäss und bläht den Kautschukbeutel, wenn man den Hahn a geschlossen hat, wieder auf, oder treibt, falls man ihn offen liess, sogleich die Kohlensäure vor sich hin in den Kaliapparat. Man lässt die Luft endlich längere Zeit durch den ganzen Apparat streichen, während der Kautschukbeutel mittelst eines Brettes so weit beschwert ist, dass er sich nur wenig aufblähen kann. (Chem. Centrblatt. 1861. pag. 17.)

Zur Stickstoffbestimmung mit Natronkalk. E. Mulder macht auf verschiedene Umstände aufmerksam, in deren Folge die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk fehlerhafte Resultate liefern soll. Mulder führt an, dass der Kork etwas Ammoniak absorbire, dass, wenn die vorgelegte Salzsäure nicht verdünnt sei, Salmiak mit von den heissen Dämpfen fortgerissen werde und namentlich, dass bei ungenügender Verbrennung stickstoffhaltige flüchtige Körper mit aus dem Verbrennungsrohr treten, die mit Platinchlorid keinen Niederschlag geben. Es komme daher alles darauf an, die Verbrennung so zu leiten, dass bloss Ammoniak, Kohlensäure und Wasserstoff nebst Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Mulder räth daher an, gekörnten Natronkalk anzuwenden und keine Bahn im Rohre zu lassen. Die Substanz wird erst mit feinem Natronkalk gemengt, und dieses Gemenge noch mit gekörntem Natronkalk untermischt. Ammonsalze mengt M. mit kohlensaurem Kalk, um das Entweichen des Ammoniaks zu verhüten und legt nun eine lange Schicht gekörnten Natronkalks vor. — Der Kork wird mit Stanniol belegt, und als Stickstoffapparat nimmt Mulder ein mit Glassplittern gefülltes U-Rohr, wobei die Glassplitter mit Salzsäure befeuchtet werden. (Chem. Centrblt. 1861. pag. 44.)

W. Knop fand, dass bei Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk, wenn man zu stark erhitze, leicht ein Theil des gebildeten Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Er glaubt daher, dass es bei Stickstoffbestimmungen rathsam sei, falls man eine Schicht von gekörntem Natronkalk anwenden will, diese nicht länger zu nehmen als nöthig, ja vielleicht ist es hier besser, wie gewöhnlich mit der Bahn zu verbrennen und in Fällen, wo dergleichen Fehler wie Mulder sie angibt, zu befürchten sind, bei der Mischung der Substanz mit Natronkalk viel von letzterem anzuwenden, um die Ammoniakbildung aus dem Stickstoff so vollkommen wie möglich zu bewirken. Nach Knop wird eine Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff gewiss überall eintreten, wo die Schicht Natronkalk, die man der Mischung noch vorlegt, sehr lang und zugleich zu stark erhitzt ist, und es kann hieraus jedenfalls ein Fehler entspringen, der grösser ist als diejenigen, welche man durch andere Mittel minutiös zu vermeiden sucht. (Chem. Centrlblatt. 1861. pag. 44.)

Bestimmung der zur Verbrennung organischer Körper nöthigen Sauerstoffmenge. A. Stromeyer bestimmt den bei der Verbrennung organischer Körper vom Kupferoxyd abgegebenen Sauerstoff dadurch, dass er den Rückstand der Verbrennung in Salzsäure und Eisenchlorid löst und mit Chamäleon das entstandene Eisenchlorür misst. ($Cu + Fe^2Cl^3 = Cu\,Cl + 2\,Fe\,Cl$.) Das zu diesem Zwecke vollkommen oxydulfreie Kupferoxyd wurde aus kohlensaurem Kupferoxyd ($2\,CuO,\,CO_2 + HO$) durch mässiges Erhitzen in einem Glaskolben dargestellt. Da dieses Oxyd ausnehmend reducibel ist, so gebraucht man viel weniger davon, als sonst bei einer Elementaranalyse angewendet wird. Organische Stoffe, welche so viel oder mehr Sauerstoff enthalten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern zu der Mengung etwa dreimal so viel desselben, wie der Berechnung nach nothwendig sein sollte, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Der Sicherheit wegen legte St. dann noch ebensoviel davor, allein selten erstreckte sich das reducirte Kupfer über das Gemenge hinaus. Dem Oxyd mengt St. die Hälfte seines Gewichts von trocknem kohlensaurem Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle, so dass selbst schwer verbrennliche Substanzen wie z. B. Steinkohle etc. vollständig verbrannt wurden. — Der Schwefel in organischen Substanzen verbrennt damit vollständig zu schwefelsaurem Natron. — Das Chlor bildet Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen ist, dass dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und

zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Das Chlor ist dabei wie Sauerstoff zu rechnen.

Auch bei stickstoffhaltigen Körpern erhielt St. häufig sehr nahe den berechneten Sauerstoffverbrauch: es scheint als ob das kohlensaure Natron die Bildung von Stickstoffoxyd etc. verhindere; nur Nitroverbindungen und die salpetersauren organischen Basen ergaben einen bedeutend zu grossen Verbrauch, so dass hier Stickstoffoxyd oder Oxydul entwichen sein musste.

Die Ausführung ist nun folgende: Das Kupferoxyd wird mit der organischen Substanz und dem kohlensauren Natron in einem glatten Schälchen mit einem kleinen Löffel gut gemischt und mittelst eines Trichterchens in die Verbrennungsröhre gebracht; man gibt noch ebensoviel Kupferoxyd davor; (letzteres hat St. wie Schiesspulver gekörnt; es wird mit $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz angemacht und durch ein Blechsieb gerieben, dann getrocknet und der feine Staub davon abgesiebt). Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes mit einem fein ausgezogenen Glasröhrchen. Durch Aufklopfen erzeugt man einen Kanal und verbrennt darauf wie gewöhnlich, wobei man die Röhre zweckmässig auf eine mit Holzkohlenpulver oder Pulver von Coaks gefüllte Rinne von Eisenblech legt. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmilzt man die Oeffnung des Glasröhrchens zu und lässt erkalten. Hat man gute Glasröhren und ist die Hitze nicht zu stark gewesen, so kann man den Inhalt fast ganz in eine Digerirflasche ausschütten und das wenige Anhängende in der Röhre selbst auflösen. Ist sie aber zusammengefallen, so ist es am bequemsten, sie über einem Bogen Glanzpapier in Stücke zu zerschneiden, welche sich in die Flasche bringen lassen. — Das ursprünglich von Fleitmann vorgeschlagene Eisenchlorid und Salzsäure hat St. gegen schwefelsaures Eisenoxyd und verdünnte Schwefelsäure vertauscht, weil das gebildete schwefelsaure Eisenoxydul weniger empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist wie das Eisenchlorür. Stromeyer hat eine Lösung von etwa 8 Proc. Eisenoxyd von passender Concentration gefunden. Da man aus der Elementaranalyse schon die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge kennt, welche diese directe Bestimmung nur controliren soll, so kann man die zur Oxydation des entstandenen Kupfers nöthige Menge von Eisenoxyd berechnen. 1 At. $Fe^2 O^3$ (80) gibt 1 At. O (8) an 1 At. Cu ab. Man bedürfte also zehnmal so viel $Fe^2 O^3$, als das Kupferoxyd an Sauerstoff abgegeben hat. Dabei würde die Lösung des Kupfers jedoch zu träge vor sich gehen. Man verdoppelt desshalb die gefundene Menge, wobei die Lösung rasch von statten geht. Der von Oxydul und

Salpetersäure natürlich ganz freien Eisenlösung setzt man etwas mehr chemisch reine Schwefelsäure zu, als das angewandte Kupferoxyd und kohlensaure Natron erfordern.

Die Digerirflasche verschliesst man mit Mohr's Kautschukventil und erhitzt sie auf einem kleinen Sandbade bis alles Kupfer gelöst ist, wozu man eine Zeitlang kochen lassen muss. Meistens löst sich alles klar auf, war die Hitze aber zu stark, so bilden sich rothe Flecke am Glase, die der Einwirkung widerstehen, wohl aber von Eisenchlorid und Salzsäure aufgenommen werden. Nach dem Erkalten giesst man daher die schwefelsaure Lösung in eine Maassflasche, spült mit Wasser nach, sucht die etwa noch roth gefärbten Stellen der Röhre aus und kocht sie in einer kleineren Flasche mit Eisenchlorid und Salzsäure. Die erhaltene, stets nur sehr wenig betragende Lösung vereinigt man mit der schwefelsauren, bringt durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volum, schüttelt sorgfältig durch und titrirt nun davon abgemessene Antheile z. B. $^1/_4$ der Lösung mit Chamäleon.

Eine Lösung von Kupferoxyd erfordert mehr Chamäleon zur Röthung, wie ein gleiches Volum Wasser, da die blaue Farbe erst durch die rothe des Chamäleons aufgehoben wird, so dass sie fast ganz wasserhell erscheint. Um den daraus entstehenden Fehler zu verbessern, löst man von dem zur Verbrennung benutzten Kupferoxyd so viel wie in dem zur Titrirung benutzten Antheile der Lösung enthalten ist, in verdünnter Schwefelsäure auf, setzt auch den darauf kommenden Antheil Fe^2O^3, $3SO^3$ zu, verdünnt eben so stark wie vorher, und setzt nun von demselben, aber hierzu zweckmässig zehnfach verdünnten, Chamäleon bis zur Entfärbung und Röthung hinzu. Die verbrauchte Menge wird von der vorhin gebrauchten abgezogen. Bei der Titrirung verdünne man so stark, dass auf 100 CC. nur etwa 0,3 Grm. CuO kommen, weil bei stärkerer Concentration die Flüssigkeit durch das Chamäleon nicht ganz entfärbt wird und die Röthung desshalb nicht so deutlich hervortritt.

St. gibt eine grosse Reihe von Belegen, aus welchen sich ergibt, dass man im Allgemeinen etwas zu wenig Sauerstoff (meistens jedoch nur etwa $^1/_4$ Atom) findet. St. vermuthet, dass die atmosphärische Luft in der Röhre die Hauptursache dieses Verlustes ist, immerhin aber möchte diese Methode eine nützliche Controle der durch Elementaranalyse oder Atomgewichtsbestimmung gefundenen Resultate abgeben können. — Auch zur Bestimmung des Wärmeeffectes der Brennmaterialien möchte die Methode anstatt Berthier's Probe mit Bleioxyd anwendbar sein, bei welcher, nach dessen eigenen Versuchen, ein Entweichen brenzlicher Producte nicht zu vermeiden ist.

Als Beispiel gebe ich eine von Stromeyer's Beleganalysen: 0,103 Grm. Rohrzucker wurden mit 1,5 Grm. CuO und 0,75 Grm. NaO CO^2 gemengt und noch 1,5 Grm. CuO vorgelegt. Nach dem Glühen wurden sie in 30 CC. einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu 8 Proc. Fe^2O^3 und 5 CC. destillirtem SO^3, HO gelöst und zu 250 CC. verdünnt. Davon wurden je 50 CC. zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten jedesmal genau 24,4 CC. Chamäleon. Es wurden nun 0,6 Grm. des angewandten CuO in verdünnter SO_3 gelöst. 6 CC. der Eisenlösung hinzugesetzt und ebenfalls zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten 0,5 CC. des Chamäleons zur deutlichen Röthung. Diese müssen von 24,4 abgezogen werden, bleiben also 23,9 CC. oder für's Ganze 119,5. — 22,5 des Chamäleons entsprachen 0,151 Grm. Fe, also 119,5 CC. = 0,80197 Grm. Fe oder 0,114567 Grm. O. — Danach würde 1 Atom Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) Atomgewicht 171, zur Verbrennung 190,2 O verbraucht haben, während die Theorie 192 (24 Atom O) verlangt. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. pag. 247.)

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Beiträge zur Alkaloïmetrie. Zur Bestimmung der Menge einer organischen Base in wässeriger Lösung wendet R. Wagner eine neue Methode an, die sich auf folgende Principien stützt:

1. Die organischen Basen werden aus ihrer Lösung durch eine Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod in der erforderlichen Menge Jodkalium gelöst und zum Liter verdünnt) vollständig gefällt. Nämlich Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Bebeerin (nicht gefällt werden Caffeïn, Theobromin, Piperin, Harnstoff).
2. Genannte Basen fällen das Jod aus obiger Jodlösung so vollständig, dass in dem Filtrat Amylumlösung keine Spur von Jod mehr anzeigt.
3. Der Niederschlag enthält das Jod in constanter Menge, jedoch unverbunden (d. h. nicht Wasserstoff substituirend) so lange ein volumetrischer Versuch währt; nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist ein Theil des Jods in Verbindung getreten.
4. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron fällt die Basen nicht.

Die Methode ist nun folgende.

Man versetzt die Lösung der Basen, deren Menge man bestimmen will, mit überschüssiger Jodlösung, filtrirt und bestimmt in einem gemessenen Theil des Filtrats mit unterschwefligsaurem Natron das überschüssige Jod. Die Abnahme des Jodgehalts der Flüssigkeit gestattet dann

die Ermittelung der Menge der Base. W. operirte mit reinen Lösungen von Chinin und Cinchonin, indem er 10 CC. derselben mit 10 CC. obiger Jodlösung mischte und in 10 CC. des Filtrats mit unterschwefligsaurem Natron das überschüssige Jod bestimmte; es wurde immer eine gleiche Anzahl CC. des letzteren verbraucht.

Da das Jod mit den Alkaloiden in dem Verhältniss der Atomgewichte zusammen tritt, so wird das genannte Verfahren nach Wagner anzuwenden sein:

1. nicht nur zur Bestimmung der Menge einer Base in einer Lösung, sondern auch
2. mit Zuhülfenahme der sogenannten indirecten Analyse zur Bestimmung der Quantität von zwei Basen wie z. B. des Strychnins und Brucins in einer Abkochung von Nux vomica;
3. zur Atomgewichtsbestimmung einer organischen Base.

Wagner hat jedoch bis jetzt nur mit reinen Lösungen von Chinin und Cinchonin und zwar von gleicher Concentration operirt, wenigstens sind weitere Versuche bis jetzt noch nicht von ihm veröffentlicht. Wir müssen also durch weitere Mittheilungen erst erfahren, ob das beschriebene Verfahren, welches unter den oben angegebenen Bedingungen ganz befriedigende Resultate gab, direct in einer Abkochung von Pflanzentheilen wird anwendbar sein, wie es z. B. W. schon zur indirecten Bestimmung von Brucin und Strychnin in einer Abkochung von Nux vomica empfiehlt, oder ob die Alkaloide zuvor in einem mehr oder weniger reinen Zustande abgeschieden werden müssen. (Dingl. polyt. Journ. 161. pag. 40.)

Quantitative Bestimmung des Gerbtoffs in der Eichenrinde. Die Methode der Gerbsäurebestimmung von Fleck, Fällen mit essigsaurem Kupferoxyd und Bestimmung des überschüssigen Kupferoxyds durch Titrirung mit Cyankalium, lässt sich nach E. Wolff in einem Eichenrindendecoct nicht anwenden, da die färbenden Stoffe die Endreaction im höchsten Grade unsicher machen. Wolff bediente sich daher zu einer grossen Reihe von Gerbstoffbestimmungen in der Eichenrinde folgender Methode, die wenigstens vergleichbare Resultate liefert, wenn man bei allen Untersuchungen die betreffenden Reactionen möglichst übereinstimmend ausführt. Es wird nämlich zunächst die zu untersuchende Rinde mit einem scharfen Messer in ganz dünne und feine Späne geschnitten, hiervon etwa 1 Grm. bei 105° C. im Luftbade getrocknet und gewogen. Die Substanz übergiesst man sodann in einem Kochfläschchen mit 100 CC. destillirten Wassers und digerirt $^1/_4$ Stunde lang in der Kochhitze.

worauf die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und mit dem Rückstande die ganze Operation noch zweimal in derselben Weise wiederholt wird. Den abfiltrirten wässerigen Auszug erhitzt man nach Zusatz von 15 CC. einer Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd (enthaltend 0,211 Grm. Kupferoxyd) bis zum Kochen der Flüssigkeit; der gebildete Niederschlag wird rasch abfiltrirt, mit 200 CC. kochend heissen Wassers ausgewaschen, sodann auf dem Filter an der Luft oder im Trockenschrank getrocknet und im Tiegel verbrannt, der Rückstand gewogen, mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals geglüht und gewogen, worauf sich aus dem gefundenen Kupferoxyd durch Multiplication desselben mit der Zahl 1,304 die Menge des Gerbstoffs in der untersuchten Eichenrinde ergibt. Wolff hatte zuvor durch eine Reihe von Bestimmungen (28 Analysen) festgestellt, dass sich in dem Niederschlage die Menge des Kupferoxyds zu derjenigen des Gerbstoffs wie 1 : 1,304 verhält.

Ebensowenig gelang Wolff die von Fleck angegebene Trennung des gerbsauren Kupferoxyds vom gallussauren durch Kochen mit einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ fach kohlensaurem Ammon. Wolff's Versuche ergaben, dass dem gebildeten gerbsauren Kupferoxyd durch Behandeln mit kohlensaurem Ammon ebenfalls ein Theil des Kupferoxyds entzogen wird, und dass alsdann die Verbindung selbst in der Flüssigkeit nach und nach sich auflöst, oder auch eine völlige Zersetzung erleidet. (Kritische Blätter. Bd. 44. Heft 1. pag. 167.)

Titrirung der Gerbsäure. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Gerbsäure eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, die zugleich essigsaures Natron und freie Essigsäure enthält, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gleichförmig blauschwarz, bei weiterem Zusatz der Eisenlösung jedoch tritt ein Punkt ein, wo sich der Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyde bildet und sich, nachdem man die Flüssigkeit kurze Zeit bewegt hat, am Boden der Schale absetzt. Die Bildung dieses Niederschlags zeigt zugleich das Ende der Operation an und ist nach Handtke so genau zu beobachten, dass derselbe darauf eine Titrirmethode der Gerbsäure begründet, ohne irgend eines anderen Indicators zu bedürfen.

1. Darstellung der Flüssigkeiten.

a) Eisenoxydlösung. 16 Grm. einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von 1,14—1,145 spec. Gew. verdünnt man nach Zusatz von 8 Grm. concentrirter Essigsäure und 16 Grm. essigsauren Natrons bis zum Liter. Diese Lösung ist monatelang haltbar.

b) Gerbsäurelösung. Käufliche Gerbsäure löst man zur Reinigung in wasserhaltigem Aether, und trennt die aetherische Flüssigkeit

von der unteren wasserhaltigen. — Letztere verdünnt man mit Wasser, filtrirt, verdampft zur Trockne und trocknet bei 100° C. Die so gereinigte Gerbsäure gibt nach Handtke eine ganz klare Lösung in Wasser. — 0,5 Grm. löst man zu 100 CC. Flüssigkeit, so dass jeder CC. 0,005 Grm. Gerbsäure enthält.

2. Titerstellung. 5 CC. Gerbsäurelösung werden in ein Glasgefäss gebracht (am zweckmässigsten eignet sich eine ziemlich halbkugelige Glasschale dazu, weil sich darin die Bildung des Niederschlags mit Genauigkeit beobachten lässt), welches sich auf einer weissen Unterlage befindet. Dann lässt man tropfenweise aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit die Eisenlösung zufliessen, bis sich eben der Niederschlag zu bilden anfängt; bewegt die Flüssigkeit etwas stärker, wodurch die Abscheidung befördert wird, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird vollkommen hell erscheinen. Zur Controle ist es nöthig, diese Titerstellung mehrmals zu wiederholen. Hat man also z. B. im Mittel auf 5 CC. Gerbsäurelösung = 0,025 Grm. Gerbstoff 5,5 CC. Eisenlösung verbraucht, so entspricht mithin jeder CC. der letzteren $\frac{0,025}{5,5}$ = 0,004546 Grm. Gerbstoff.

3. Ausführung bei Gerbmaterialien. Man wägt von der bei 100° getrockneten und gepulverten Substanz je nach dem Gehalt an Gerbstoff 1—3 Grm. ab, kocht sie mehrmals mit Wasser aus, bringt die filtrirte Lösung auf 120—150 CC. und verwendet davon 5—10 CC. zur Prüfung. Auch hier wiederholt man den Versuch mehrmals und nimmt zur Berechnung das Mittel.

Enthält die Substanz zugleich Gallussäure, so wird die Flüssigkeit nicht ganz klar, immerhin aber lässt sich die Fällung der Gerbsäure deutlich beobachten.

Die Gerbsäure der meisten Blätter und Blumenblätter, der Rhabarber, der Farnkräuter, des Kaffe's liessen sich nach dieser Methode nicht bestimmen; es entstanden Färbungen aber keine Fällungen.

Der Verfasser fand in

Eichenrinde	13,2	Proc.	Gerbstoff
Valonea	32,4	„	„
Dividivi	36,0	„	„
Veroneser Sumach . . .	17,8	„	„
Braunem Catechu . . .	31,8	„	„

(Journ. f. pr. Chemie. Bd. 82. pag. 345.)

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. Fresenius.

Bestimmung der Härte des Wassers. Pierce B. Wilson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 318) hat die bekannte Clark'sche Methode, die Härtegrade des Wassers zu bestimmen, um deren Ausbildung sich namentlich auch Faisst und Knauss verdient gemacht haben, in der Art modificirt, dass man keiner Tabellen mehr bedarf. Letztere waren nothwendig, weil der Verbrauch an Seifenlösung nicht in demselben Verhältnisse steigt, in welchem der Gehalt an gelösten Salzen der alkalischen Erden zunimmt. Wilson fand, dass diess dann der Fall ist, wenn man der Normalkalklösung oder dem zu prüfenden Wasser eine gewisse Menge kohlensaures Natron zusetzt.

Sein auf dieser Grundlage modificirtes Verfahren ist das folgende. Als Normalkalklösung dient eine Auflösung von 1 Th. krystallisirtem Gyps in 2543 Th. Wasser. Diese Auflösung entspricht genau der Clark'schen von 16 Th. kohlensaurem Kalk in 70000 Thln. Wasser. Der von Clark angenommene Begriff eines Härtegrades, womit er den Gehalt von 1 Thl. kohlensaurem Kalk in 70000 oder von 1 Th. Kalk in 125000 Thln. Wasser bezeichnet, bleibt somit unverändert.

Die Seifenlösung bereitet Wilson nach dem von Faisst angegebenen Verfahren. Danach werden 30 Grm. Natronölseife in 3 Liter Weingeist von 90° Tralles gelöst, die trübe Lösung von dem etwa ausgeschiedenen kohlensauren Natron abfiltrirt und aufbewahrt. Beim Gebrauche werden 200 Grm. zunächst mit 150 Grm. Wasser vermischt, um den Weingeist auf 56° Tr. zu bringen, dann noch 130 Grm. Weingeist von 56° Tr. zugefügt. Die Lösung wird schliesslich so gestellt, dass 32 CC. genau hinreichen, um in 100 CC. obiger Normalgypslösung von 16° Härte, beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden. Der Versuch wird in einem etwa 400 CC. fassenden Glase mit eingeriebenem Stöpsel vorgenommen. Nachdem die 100 CC. der Normalgypslösung hineingebracht sind, fügt man 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron zu und und lässt dann

aus einer Quetschhahnbürette von der Seifenlösung hinzufliessen, bis sich beim Schütteln ein leichter Schaum bildet. Jetzt setzt man die Seifenlösung tropfenweise zu, schüttelt nach jedem Tropfen und beendigt den Versuch, sobald sich noch Zusatz des letzten Tropfens ein fünf Minuten lang stehenbleibender, feinblasiger Schaum bildet.

Um nun ein Wasser auf seinen Härtegrad zu prüfen, misst man 100 CC. desselben ab, setzt 4 CC. kalt gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron zu, dann aus der Bürette von der titrirten Seifenlösung bis der eben besprochene bleibende Schaum auftritt. Der Schaum muss, wenn er zusammengesunken ist, durch blosses Schütteln, ohne Zusatz von Seifenlösung, wieder hervortreten. Die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung, getheilt durch 2, gibt den entsprechenden Härtegrad.

Bei Wasser von mehr als 16° Härte ist diese Prüfung nicht mehr anwendbar. Bei Wasser von 20° Härte entsteht bei Zusatz von kohlensaurem Natron schon ein sichtbarer Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Solche Wasser sind durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser zu prüfbaren zu machen.

Magnesiasalze wirken auf die Seifenlösung wie Kalksalze. Aus der Angabe der Härtegrade kann man daher nur den Gehalt an Kalk und Magnesia zusammen ersehen, wobei die Magnesia in der aequivalenten Menge Kalk ausgedrückt wird.

Die Angabe D. Campbell's, dass Mischungen von Kalk- und Magnesiasalzen etwas weniger Seifenlösung erfordern, als wenn man sie einzeln prüft (welche Angabe auch schon von Faisst und Knauss widerlegt wurde), fand Wilson nicht bestätigt.

Acidimetrie. Carey Lea (American Journal of Science, — Chem. News 1861. No. 97. S. 195) macht der bekannten acidimetrischen Methode von Kiefer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386, — auch in meiner Anleit. zur quant. Analyse, 4. Aufl. S. 614) den Vorwurf, dass sie auf einem ganz falschen Principe beruhe, weil der bei Zusatz der ammoniakalischen Kupfervitriollösung zu der zu bestimmenden Säure entstehende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammonsalz nicht unlöslich sei, also erst entstehe, nachdem der Zustand der Sättigung eingetreten. Dieser aber sei nicht constant, sondern abhängig von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere und welche andere Salze zugegen sind. Ammonsalze bezeichnet er natürlich als die gefährlichsten.

Die Bemerkung des Verfassers ist theoretisch richtig, aber der Einfluss, welchen anwesende Salze, selbst Ammonsalze, ausüben, bei weitem nicht so gross, als sich derselbe ihn denken mag. Die Methode ist und bleibt daher, namentlich für technische Zwecke, für welche sie vorgeschlagen worden, vollkommen brauchbar. Ich habe, um darüber keine Unklarheit bestehen zu lassen, eine Reihe von Versuchen angestellt und theile deren Resultate nachstehend mit.

	Normal-Salzsäure. CC.	Wasser. CC.	Salmiaklösung. CC.	Zinkvitriollösung. CC.	Kupfervitriollösung. CC.	Verbrauchte ammoniakalische Kupferlösung.
1	20	—	—	—	—	11,75
2	20	—	—	—	—	11,75
3	20	100	—	—	—	11,85
4	20	300	—	—	—	12,00
5	20	600	—	—	—	12,1
6	20	80	20	—	—	12,0
7	20	60	40	—	—	12,05
8	20	60	40	—	—	12,10
9	20	60	—	40	—	12,0
10	20	60	—	—	40	12,1

Die Salmiaklösung enthielt 1 Salz auf 8 Wasser, die Vitriollösungen waren kalt gesättigt.

Alkalimetrie. Persoz (Compt. rend. 53. 239) empfiehlt sein, Seite 83 dieses Heftes mitgetheiltes, Verfahren der Kohlensäurebestimmung zur Untersuchung der Pottasche und Soda auf Gehalt an kohlensaurem Alkali und Alkalihydrat. Ich gebe zu, dass es sich — da der nachtheilige Einfluss der alkalischen Sulfüre, der schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze beim Schmelzen mit zweifach chromsaurem Kali beseitigt wird — zur Bestimmung der Kohlensäure und somit der kohlensauren Alkalien, sofern Kohle oder organische Substanzen nicht zugegen oder zuvor abgeschieden sind, gut eignet, und füge nur hinzu, dass bei dem von Will und mir herrührenden, ungleich einfacheren Verfahren der störende Einfluss dieser Beimengungen sich ebenfalls leicht beseitigen lässt. — Den Vorschlag Persoz's aber, aus dem bei dem Schmelzakte erhaltenen Wasser das in der Pottasche oder Soda enthaltene Alkalihydrat zu berechnen, halte ich für einen keineswegs empfehlungswerthen; denn ist es schon an und für sich bedenklich, aus einer kleinen

Zahl eine grosse zu bestimmen und also, wie hier, aus 16 Theilen Wasser auf 100 Theile Kalihydrat zu schliessen, so wird im vorliegenden Falle die Ungenauigkeit noch bedeutend dadurch gesteigert, dass man, wenn nicht eine sorgfältige Vorbehandlung der Probe eingetreten ist, in Zweifel bleibt, ob etwa gefundenes Wasser auf Mono- oder auf Bihydrat zu berechnen ist, abgesehen davon, dass jede Spur anhaftender Feuchtigkeit die Menge des gefundenen Alkalihydrates beträchtlich vergrössert. Persoz erkennt dies auch selbst an, indem er sagt: eine quantitative Bestimmung der Base, welche sowohl mit dem Wasser als mit der Kohlensäure verbunden ist, beseitigt übrigens in dieser Hinsicht jede Unsicherheit. Damit verlässt man aber ganz den Boden der auf Einfachheit mit Recht Anspruch machenden technischen Methode und begibt sich auf das Gebiet der sicheren aber langsam schreitenden quantitativen Analyse, zumal in den hier in's Auge zu fassenden Fällen der Zweck sich erst nach Bestimmung des Alkali's und aller Säuren (CO_2, SO_3, SiO_2, ClH etc.) erreichen lässt.

Prüfung des käuflichen Chlorkaliums auf Chlornatriumgehalt. E. F. Anthon (Dingler's polyt. Journ. 71. 286) empfiehlt zur Prüfung des im Handel vorkommenden, oft mit Kochsalz verfälschten, Chlorkaliums die gewöhnliche, auf Bestimmung des Chlorgehaltes einer abgewogenen Menge beruhende indirecte Analyse. Er hat derselben eine Form gegeben, welche jede Rechnung erspart. Wägt man nämlich 2,71 Grm. des gelinde geglühten Salzgemenges, löst in Wasser zu 40 CC., nimmt 4 CC. heraus und bestimmt nach gewöhnlicher Art unter Zusatz einiger Tropfen chromsauren Kali's den Chlorgehalt mit Zehntel-Normal-Silberlösung, so belehrt nachstehende Tabelle geradezu über den Procentgehalt des geprüften Chlorkaliums an Chlornatrium.

Verbrauchte Silberlösung in CC.	Procentgehalt des geprüften Chlorkaliums an Chlornatrium.	Verbrauchte Silberlösung in CC.	Procentgehalt des geprüften Chlorkaliums an Chlornatrium.
36,3	0	39,3	30
36,4	1	39,8	35
36,5	2	40,3	40
36,6	3	40,8	45
36,7	4	41,3	50
36,8	5	41,8	55
37,3	10	42,3	60
37,8	15	42,8	65
38,3	20	43,8	70
38,8	25		

Die Methode setzt natürlich voraus, dass andere Salze nicht zugegen sind, und erfordert, soll sie nicht zu groben Irrthümern führen, eine sorgfältige Prüfung auf solche. Der Vorschlag, anwesende schwefelsaure Salze mit einer genau zu treffenden Menge Chlorbaryum umzusetzen und ohne Abfiltrirung des schwefelsauren Baryts zu titriren, halte ich für unausführbar, da es, wenn nicht eine genaue Schwefelsäurebestimmung vorausgegangen ist, sehr schwer gelingt, die richtige Menge Chlorbaryum zu treffen.

Wie gefährlich solche indirecte Methoden gerade für technische Prüfungen sind, wobei man nie mit reinen Substanzen zu thun hat, möge aus folgender Erwägung erhellen.

Ein käufliches Chlorkalium bestehe aus 88 Chlorkalium, 10 Chlornatrium und 2 fremden Salzen (etwa schwefelsauren und salpetersauren), so enthalten die zur Prüfung kommenden 0.271 Grm. 0.023848 Chlorkalium, 0,0271 Chlornatrium und 0,00542 fremde Salze und erfordern für Chlorkalium 31,97, für Chlornatrium 4,63, zusammen 36.6 CC. $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Nach obiger Tabelle entspricht dies aber einem Gehalte des Chlorkaliums an Chlornatrium von 3 Proc., während 10 vorhanden sind. Eine Verunreinigung von 2 Proc. bedingt also einen Fehler von 7 Procenten.

Braunsteinanalyse. Zur Bestimmung des Hyperoxydgehaltes der Braunsteine bedient sich Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. 119. 133) desselben Apparates, den er auch zur Analyse der kohlensauren Salze anwendet und welcher Seite 81 beschrieben ist. Das Princip seiner Methode ist dasselbe, welches schon von Berthier und von Thomson angewendet wurde, und welches auch dem Fresenius-Will'schen Verfahren zu Grunde liegt. Der feingepulverte Braunstein wird in dem Zersetzungskölbchen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann die erforderliche Menge Oxalsäure zugefügt, entweder in Krystallen, in welchem Falle man den Pfropf des Entwicklungsgefässes rasch wieder aufsetzt, oder durch Einsaugen einer warmen, ziemlich concentrirten Oxalsäurelösung durch das Trichterrohr, welches dann durch einen Quecksilbertropfen sofort abgesperrt wird. Erst bei gelindem Erwärmen beginnt Kohlensäure in erheblicher Menge sich zu entwickeln. Die Stärke des Stromes regulirt man mit der Lampe; droht er zu stark zu werden, so taucht man das Zersetzungsgefäss in kaltes Wasser. Zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins ist es nöthig, die Flüssigkeit zuletzt stärker zu erhitzen. Erst wenn darin schwarze Partikelchen nicht mehr sichtbar sind, wird Luft durch die siedende Flüssigkeit hindurchgesogen.

Enthält ein Braunstein kohlensaure alkalische Erden, so lässt sich in einer und derselben Portion zuerst der Kohlensäuregehalt, dann — nach Wiederanfügung des nach der Kohlensäureaufnahme gewogenen Kaliapparates — der Hyperoxydgehalt bestimmen. Kolbe erhielt auch bei Braunsteinanalysen sehr übereinstimmende Resultate.

Technische Prüfung der Schwefelkiese. E. F. Anthon (Dingler's polyt. Journ. 161. 115) empfiehlt zur raschen, annähernden Bestimmung der möglichen Schwefelausbeute, welche ein Kies liefern kann, folgendes Verfahren. Man bringt 2 Grm. desselben im grobpulverisirten Zustande in eine am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase von 10 — 16 Zoll Länge und 4 Linien innerem Durchmesser, schiebt — um Luftcirculation im Inneren und somit Verbrennen des Schwefels zu verhindern — eine etwas engere, unten ebenfalls zugeschmolzene Röhre in die erste bis auf eine Entfernung von etwa 3 Zoll von dem Kiese, erhitzt bis zum Erweichen des Glases, so lange noch Schwefel aus dem Kiese entweicht, lässt erkalten, schneidet das Röhrenstückchen, welches den erstarrten Schwefel enthält, heraus, wägt es, verjagt den Schwefel durch Erhitzen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des aus dem Kiese austreibbaren Schwefels.

Die rasche annähernde Prüfung quarziger Kiese auf Gehalt an reinem Schwefelkies gründet der Verfasser auf ein blosses Messverfahren, welches das verschiedene spec. Gewicht des Schwefelkieses (4,9 — 5,0) und des Quarzes (2,6 — 2,8) zur Grundlage hat. Man pulverisire zunächst reinen Schwefelkies, siebe ihn durch ein Sieb von bestimmter Feinheit (Nr. 40 — 80, welches ein für allemal für alle Proben beibehalten wird), bringe $^1/_2$ Loth in eine 6 Zoll lange, $3^1/_2$ — 4 Linien weite, unten zugeschmolzene, cylindrische Glasröhre und stosse dieselbe rüttelnd auf, bis sich das Kiespulver nicht weiter zusammensetzt. Der Stand des Pulvers wird mit einem Feilstrich bezeichnet, die Röhre entleert, mit $^1/_2$ Loth pulverisirtem und durch dasselbe Sieb gesiebtem Quarz gefüllt, auch dieser auf den kleinsten Raum gebracht, und der Stand ebenfalls mit einem Feilstriche bezeichnet. Beide Striche werden etwa 19 — 24 Linien von einander liegen. Diesen Zwischenraum theilt man in 50 gleiche Theile, von denen jeder 2 Proc. Schwefelkies entspricht. — Ist einem Kies eine Gangart beigemengt, welche in ihrem spec. Gewichte von dem des Quarzes erheblich abweicht, so muss für diesen natürlich eine besondere Messröhre hergestellt werden. Zur Prüfung von Schwefelkiesen, welche Bleiglanz, Blende etc. enthalten, ist

die Methode nicht geeignet, ebensowenig zur Erkennung von niedrigeren Schwefelungsstufen des Eisens im Schwefelkiese.

Zur Analyse des Roheisens. W. Weyl (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Sept. 1861. 224) empfiehlt eine sinnreiche Methode, um Gusseisen zum Behuf der Analyse ohne vorherige Zerkleinerung, verhältnissmässig rasch und ohne Kohlenstoffverlust aufzulösen. Allen diesen Bedingungen wird nämlich entsprochen, wenn das Eisen, als positive Elektrode dienend, unter Mitwirkung des galvanischen Stromes in Säure gelöst wird. Sämmtlicher Wasserstoff scheidet sich alsdann an der gegenüber stehenden, durch ein Platinblech gebildeten negativen Elektrode ab. Da bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel das Eisen hier unter dem Einflusse des galvanischen Stromes bald passiv wird und sich der Wirkung der Säure entzieht, so ist in diesem Falle Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen. Es geht so das Eisen als Chlorür in Lösung, so lange der Strom nicht zu stark ist, während bei grösserer Stromstärke sich Eisenchlorid bildet, und mit ihm zugleich wahrscheinlich eine Verbindung von Chlor mit dem schon ausgeschiedenen Kohlenstoff, die in Lösung geht und ganz analog der Salzsäure durch den Strom zerlegt wird, unter Abscheidung von Kohle an der negativen Elektrode.

Es tritt in diesem Falle sehr bald eine Schwärzung dieser Elektrode ein, unter gleichzeitiger Bildung des flüchtigen charakteristisch riechenden Kohlenwasserstoffs. Um nun den hierdurch entstehenden Verlust an Kohlenstoff zu vermeiden, ist die Stromstärke durch weiteres oder geringeres Eintauchen der Platinelektrode so zu reguliren, dass nur Chlorür sich bilden kann. Die Bildung von Chlorid ist sofort daran zu erkennen, dass die Fäden von concentrirter Eisenlösung, wie sie von dem in der Säure an einem Platindrahte hängenden Eisenstück herab sinken, gelblich gefärbt erscheinen.

Schon nach einigen Stunden gehen auf diese Weise mit Hülfe eines Bunsen'schen Elementes 5 — 6 Grm. Roheisen in Lösung unter Zurücklassung der Kohle ganz in der Form des angewandten Eisenstücks.

Bestimmung des Stickstoffs im Stabeisen, Stahl und Roheisen. Die in neuerer Zeit viel erörterte Frage, ob der Stickstoff ein nothwendiger Bestandtheil des Stahls sei, hat Boussingault (Compt. rend. 52. S. 1008. 1250) Veranlassung gegeben, sich mit der Bestimmung dieses Elementes in den gewöhnlichen Eisensorten in eingehender Weise zu beschäftigen. Die drei folgenden wesentlich verschiedenen Methoden sind es, welche er zu dem Ende genau studirte.

1. Man leitet Wasserdampf über Gussstahl, welcher, zu Draht ausgezogen und gut abgebeizt, in einem Porzellanrohre bei Kirschrothglühhitze erhalten wird. Der etwa vorhandene Stickstoff verbindet sich alsdann mit dem Wasserstoff im status nascens zu Ammoniak. Die Gewichtszunahme des Stahls ergibt die Menge des oxydirten Eisens, in dem wiederverdichteten Wasserdampf bestimmt man nach der früher von Boussingault angegebenen, auf fractionirter Destillation und Titrirung beruhenden Methode das erzeugte Ammoniak. Durch einen Gegenversuch kann man sich überzeugen, dass auf dieselbe Art erzeugter Wasserdampf, durch ein leeres glühendes Porzellanrohr geleitet, kein Ammoniak liefert. Es mag erwähnt werden, dass bei den Versuchen von Boussingault, wie bei den schon früher nach derselben Methode angestellten von Bouis, das entwickelte Wasserstoffgas während der ganzen 3—11 Stunden währenden Dauer des Versuchs nach Schwefelwasserstoff roch und Bleipapier schwärzte; Ammoniak enthielt es nicht mehr, das entstandene hatte sich gänzlich mit dem Wasserdampf verdichtet.

2. Man bringt das Metall in Form von Draht oder Spänen in eine mit Knittergold (clinquant) umgebene Röhre, deren eines Ende mit einem Apparate zur Entwicklung von Kohlensäure in Verbindung gesetzt ist. Das andere trägt eine Gasentbindungsröhre, welche zur Quecksilberwanne führt. Das Metall wird mit Zinnober gemischt, welcher sich noch weiter nach der Seite des Kohlensäureapparates erstreckt. Sobald die Luft durch Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, hört man mit dem Zuleiten von Kohlensäure auf und bringt die Mündung der Gasentwicklungsröhre unter eine mit Kalilauge gefüllte Glocke. Man erhitzt jetzt das Metall und leitet nach und nach allen Zinnober als Dampf darüber hin; der Ueberschuss des Zinnobers verdichtet sich hierbei nebst dem durch das Eisen ausgeschiedenen Quecksilber in dem vorderen kälteren Theil des Rohres. Nach beendigter Operation und nachdem das Rohr soweit abgekühlt ist, dass es nicht mehr glüht, leitet man andauernd trockne Kohlensäure hindurch, um alles in dem Rohre noch vorhandene Stickgas in die Glocke zu treiben, in welcher es schliesslich gemessen wird. 2,66 Grm. nach der Methode von Despretz bereitetes stickstoffhaltiges Eisen lieferten so behandelt 63,3 CC. über Wasser gemessenes Stickgas von 19° C. und 754 Mm. 100 Theile desselben enthielten somit 2,66 Proc. Stickstoff. Zur Verbrennung waren 60 Grm. sublimirten Zinnobers verwendet worden. Bei einem Gegenversuch, wobei kein Eisen zugefügt wurde, erhielt man nur 0,2 CC. unabsorbirtes Gas. Nach demselben Verfahren fand Boussingault in einem Guss-

stahl 0,057, in einem Draht von weichem Eisen 0,124, in einer anderen Probe von weichem Eisen 0,068 Proc.

3. Man löst die Eisen- oder Stahlprobe in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Ein kleiner Theil des Stickstoffs findet sich jetzt in der zurückbleibenden unlöslichen kohligen Substanz; der Rest geht bei der Auflösung in Ammoniak und folglich in die Lösung über. In dem Rückstand bestimmt man den Stickstoffgehalt mittelst Natronkalks nach der üblichen Methode, in der Lösung aber, indem man sie mit aus Kalkhydrat dargestelltem Aetzkalk im Ueberschuss destillirt. Das Ammoniak bestimmt man in den aufeinander folgenden Proben des Destillates von je 50 CC. mittelst titrirter Flüssigkeiten. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate stimmten mit den nach der Methode 2 gewonnenen sehr gut überein.

Die letztere Methode bot dem Verfasser längere Zeit hindurch grosse Schwierigkeiten dar, weil er anfangs statt des Kalks Kalihydrat zur Entbindung des Ammoniaks anwandte, welches geringe Mengen von Salpeter enthielt. Er machte dabei die interessante Beobachtung, dass dieser Salpeter, einwirkend auf das Eisenoxydulhydrat bei Gegenwart eines grossen Kaliüberschusses, zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gab. Bei einem Versuche lieferte 0,100 Grm. salpetersaures Kali 0,016 Grm. Ammoniak. 0,017 Grm. würde die berechnete Menge gewesen sein. — (Compt. rend. 53. 5.)

Zur Guano-Analyse. Man war bisher gewohnt, die in Wasser löslichen Bestandtheile einer Guanosorte als etwas nach Qualität und Quantität Bestimmtes, die Guanosorte Charakterisirendes zu betrachten und bei der Analyse zu bestimmen. Diese Vorstellung ist nicht richtig, denn Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13) hat gezeigt, dass die Art der in Lösung gehenden Salze eine verschiedene ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit abfiltrirt. Im ersten Falle enthält die Lösung viel oxalsaures und wenig phosphorsaures neben etwas schwefelsaurem Ammon, im zweiten findet man das oxalsaure Ammon mehr oder weniger vollständig ersetzt durch phosphorsaures Ammon, und dagegen die Oxalsäure an Kalk gebunden im Rückstande. Der Grund dieses interessanten Verhaltens ist der, dass phosphorsaurer Kalk, welcher in Berührung mit oxalsaurem Ammon und Wasser kaum eine Veränderung erleidet, sehr bald, unter Bildung von phosphorsaurem Ammon, in oxalsauren Kalk übergeht, wenn schwefelsaures Ammon (oder auch Chlorammonium) zugegen ist, welches den phosphorsauren Kalk etwas löslich macht. Der gelöste Antheil wird sofort durch Oxalsäure gefällt und das schwefelsaure Ammon hierdurch befähigt, immer auf's Neue auf den phosphorsauren Kalk zu wirken.

Alkoholometrie. Nachdem die Handelskammer zu Rouen auf den Mangel an Uebereinstimmung aufmerksam gemacht, welchen die in Gebrauch befindlichen Alkoholometer erkennen lassen, und die Ueberwachung ihrer Fabrikation beantragt hatte, erbat sich der Minister der Landwirthschaft, des Handels und der öffentlichen Arbeiten Seitens der französischen Academie ein Gutachten über diesen Gegenstand. Die aus den Herrn Chevreul, Pouillet, Despretz und Fremy bestehende Commission erstattete dasselbe. (Compt. rend. 53. 615.) Sein wesentlichster Inhalt ist folgender:

1. Bei der Vergleichung der Alkoholometer müssen gewisse Fehlergrenzen zugestanden werden. 2. Die einmal gemachte Theilung derselben ändert sich im Laufe der Zeit in schwer zu bestimmenden Verhältnissen. 3. Ihre Eintheilung ist nicht sicher gestellt gegen Veränderungen. Wer damit betrügen will, kann veranlassen, dass die Angaben des Instrumentes zu hoch oder zu niedrig sind. 4. Das verfälschte Alkoholometer oder hinzugehörende Thermometer werden zum Behufe der Ueberführung nur schwierig in die Hände der Justiz gelangen, denn um jene zu vernichten, braucht man sie nur fallen zu lassen.

Auf die Frage endlich, ob ein Instrument, bei dem diese Umstände obwalten, vom Staate gestempelt und den geaichten Gewichten und Maassen gleich gestellt werden könne, antworten sie, dass dies zwar ausgeführt werdeu könne, aber durchaus nicht von wirklichem Vortheil für den Handelsverkehr sei, weil der Stempel, welcher am Tage da er angebracht wurde, das Instrument als richtig bezeichnete, schon einige Tage später als Deckmantel des Betruges dienen könne.

Verfälschung von Bienenwachs mit Pflanzenwachs. Die Methode, welche Robineaud anwendet, um die Verfälschung des Bienenwachses mit Pflanzenwachs zu erkennen, gründet sich auf den Grad der Löslichkeit beider Wachsarten in rectificirtem Schwefeläther. Zunächst war die Löslichkeit des reinen Bienenwachses und des Pflanzenwachses in Aether festzustellen. Zu diesem Zwecke brachte man in einen Glaskolben 1 Thl. Bienenwachs in kleinen Stücken, goss 50 Th. Aether darauf, und schüttelte von Zeit zu Zeit um. Als keine Veränderung weiter zu bemerken, als sämmtliche Wachsstücke verschwunden, und an deren Stelle ein voluminöser Absatz getreten war, gab man den Inhalt des Kolbens auf ein gewogenes Filter, wusch mit kaltem Aether gründlich aus, nahm das Filter aus dem Trichter, liess es zum Abdunsten des Aethers mehrere Stunden an der Luft liegen, und wog es dann. Der vom Aether nicht gelöste Theil betrug die Hälfte oder 50 Proc. — Vom Pflanzenwachs blieben nur 5 Proc. ungelöst. Diese schon an und für sich so

kleine Zahl kann man, nach R., in ihren Theilungen füglich vernachlässigen, ohne den Resultaten der Analyse zu schaden. Vom praktischen Standpunkte aus ist es daher am besten, den vom Aether nicht gelösten Antheil des fraglichen Wachses lediglich auf Rechnung des Bienenwachses zu setzen. Die Probe wird nun, wie oben beschrieben, mit 1 Grm. Wachs und 50 Grm. Aether angestellt. Gesetzt, der im Aether ungelöst gebliebene Antheil betrüge 0,35 Grm. Da vom reinen Bienenwachse die Hälfte in Aether unlöslich ist, so entsprechen 35 Rückstand 70 Bienenwachs, und folglich enthält die Waare 30 Proc. Pflanzenwachs. (Journ. de Pharm. d'Anvers. 1860. XVI. 531. Wittstein's Vierteljahresschrift. 1861. p. 409.)

Entdeckung von Paraffin im Wachse. Zur Prüfung eines Wachses auf Paraffin erwärmt man nach Landolt ein ungefähr nussgrosses Stück in einer Porzellanschale mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure. Nach dem Schmelzen des Wachses tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, das Aufschäumen hierbei ist um so geringer, je grösser der Paraffingehalt. Nachdem die Gasentwickelung schwächer geworden ist, fährt man mit dem Erwärmen noch einige Minuten lang fort und lässt nun erkalten. Es findet sich dann das Paraffin über der Schwefelsäure als erstarrte durchscheinende Schicht, die leicht abgehoben werden kann. Am zweckmässigsten wendet man so viel Säure an, dass nach Beendigung der Operation der schwarze Rückstand flüssig bleibt; wird zu wenig genommen, so kann leicht das abgeschiedene Paraffin durch die Zersetzungsprodukte des Wachses verunreinigt werden. Ist diess der Fall, so genügt ein nochmaliges Umschmelzen über rauchender Schwefelsäure, um dasselbe farblos zu erhalten. Man kann auf diese Weise leicht sehr kleine Mengen von Paraffin entdecken. Englische Schwefelsäure kann nicht angewandt werden, da sie das Wachs nur langsam zerstört. (Dingler's polyt. Journ. Bd. CLX. S. 224—226.)

Entdeckung von Ricinusöl in ätherischen Oelen. H. N. Draper schlägt dazu folgende Methode als sehr sicher vor: Zwanzig Tropfen des verdächtigen Oeles werden in einer Porzellanschale auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis der ätherisehe Geruch verschwunden ist. Der etwa bleibende Rückstand wird sodann mit 5—6 Tropfen Salpetersäure versetzt. Sobald die Reaction vorüber ist, verdünnt man nach und nach mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Wenn Ricinusöl zugegen war, so tritt, sobald der Geruch nach salpetriger Säure eben verschwunden, sehr deutlich der Geruch der Oenanthylsäure hervor, der nicht leicht mit einem anderen verwechselt werden kann. Wer den Geruch nicht kennt, soll zuvor einen Versuch mit reinem Ricinusöl machen. (Chemic. News. 1861. pag. 42. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861. pag. 152.)

Methode um natürlichen Kampher vom künstlichen zu unterscheiden. Im Handel kommt nach Joh. Müller jetzt viel Kampher vor, welcher mit dem Produkt verfälscht ist, das durch Einwirkung der Salzsäure auf Terpentinöl erhalten wird. Nach Dumont hat man ein leichtes Mittel, solches zu entdecken, in dem Verhalten alkoholischer Auflösungen des natürlichen und künstlichen Kamphers gegen Ammon gefunden. — Die alkoholische Lösung des natürlichen Kamphers gibt auf Zusatz von Ammon einen geringen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst, während in der Lösung des künstlichen Kamphers, oder eines Gemenges von künstlichem und natürlichem durch Ammon ein flockiger Niederschlag entsteht, der unlöslich in der Flüssigkeit ist. Je mehr künstlicher Kampher in einem Gemische vorhanden, desto voluminöser der Niederschlag. (Archiv d. Pharm. Juni 1861. — Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. Bd. 6. pag. 174.)

Nachweisung und Bestimmung des Harzöls in damit verfälschten fetten Oelen. Häufiger als oft angenommen wird, werden fette Oele mit Harzöl verfälscht. Gibt sich auch eine 10 Proc. übersteigende Menge schon durch den Geruch und das dem Harzöle eigenthümliche Opalisiren zu erkennen, so ist diess doch bei kleineren Gehalten nicht in genügendem Grade der Fall. Folgendes von Jüngst (Dingler's polyt. Journ. 161. 307) angegebene Prüfungsverfahren gestattet die Auffindung mit Sicherheit und liefert auch in Betreff der Bestimmung genügende Resultate. Es gründet sich auf die grössere Löslichkeit des Harzöls in Alkohol von 0,83 spec. Gewicht gegenüber der geringen Löslichkeit der fetten Oele; denn während 100 Th. solchen Weingeistes bei 15° C. 4,97 Th. leichtes Harzöl lösen, nehmen sie nur 0,534 Rüböl, 0,561 Traubenkernöl und 0,602 Leinöl auf. — Handelt es sich bloss um Nachweisung des Harzöls, so schüttelt man 1 Vol. des Oels mit 10 Vol. Weingeist von 0,83 in einer verschlossenen Flasche ¼ Stunde lang tüchtig, filtrirt die über der Oelschicht stehende milchige Flüssigkeit und dampft das klare Filtrat vorsichtig ein. Vorhanden gewesenes Harzöl bleibt nach Verflüchtigung des Weingeistes zurück und lässt sich als solches durch seine Farbe, sowie durch seinen Geruch unfehlbar erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung des beigemischten Harzöles misst man in einer grösseren, in Fünftel-Cubikcentimeter eingetheilten Maassröhre 20 CC. ab, fügt Alkohol von 0,83 spec. Gewicht (bei 15° C. bestimmt) zu bis zum Theilstrich 200 CC., schüttelt 15 Minuten lang wohl durcheinander und lässt 24 Stunden abklären. Die nun abzulesende Volumverminderung der Oelschicht gibt, mit 5 multiplicirt, den Procentgehalt

des geprüften fetten Oeles an leichtem Harzöl mit für die Praxis genügender Genauigkeit an. So wurde z. B. ein Rüböl absichtlich dem Gewichte nach mit 20 Procent Harzöl vermischt, wie eben beschrieben behandelt, und der Harzölgehalt gleich 20,10 statt 20,0 Proc. gefunden. Allerdings wäre von theoretischem Gesichtspunkte aus bei Berechnung des Gehaltes an Harzöl die Löslichkeit der fetten Oele mit zu berücksichtigen und die abgelesene Volumverminderung deswegen im Durchschnitt noch um 1 CC. zu verkleinern. Die Erfahrung zeigt aber, dass dann der Harzölgehalt immer viel zu klein ausfällt, und es erklärt sich dieser scheinbare Widerspruch genügend durch eine geringe Alkoholaufnahme vom fetten Oele, sowie die Nichtberücksichtigung des absoluten Gewichtes der zu prüfenden Flüssigkeit und des Harzöls.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Aëroskop. Unter diesem Namen beschreibt Schneider (Wochenbl. d. Zeitschrft. der Wien. Aerzte, Nro. 13. 1861) wie früher schon Pouchet einen Apparat, mittelst welchem sich die mikroskopischen und die dunstförmigen Bestandtheile der atmosphärischen Luft bestimmen lassen. Ein 6—8 Cm. weites und hohes Trinkglas trägt an seiner Oeffnung einen gefurchten Metallring, der das luftdichte Anliegen eines Kautschuk polsters durch eine Klammer gestattet. Die Wand des Glases ist an zwei gegenüberliegenden Stellen durchbohrt. Die untere weitere Bohrung nimmt eine 1 Cm. weite Metallröhre auf, welche zugleich als Träger des Glases in dem Fusse des Apparates eingelassen ist. Durch die Axe der Röhre geht ein Metallstab, der an seinem oberen Ende ein Tischchen trägt, an seinem unteren mit einer Mikrometerschraube zur Höher- und Tieferstellung des Tischchens versehen ist. Ueber der Stopfbüchse, welche die luftdichte Bewegung des Tischchenträgers gestattet, geht seitlich eine Ansatzröhre ab, die entweder mit Absorptionsapparaten oder unmittelbar mit einem Aspirator zum Durchsaugen der zu untersuchenden Luft, durch ein Kautschukrohr in Verbindung gesetzt werden kann. Die obere Durchbohrung ist enger, mit einer Metallmontirung versehen, die zur Einstellung einer trichterartigen Röhre dient. Auf das Tischchen kommt ein Objectglas mit Glycerin bestrichen, um die in der Luft schwebenden Theile zu fixiren. Der Apparat ist beim Mech. Leiter (Wien. Alservorstadt, Nro. 150) um 18 fl. zu haben.

Ueber das physiologische Kupfer. Die differirenden Resultate verschiedener Chemiker über die Frage: «Ist das Kupfer etc. normaler Bestandtheil unseres Organismus» veranlassten Béchamp diesen jedenfalls interessanten Gegenstand wieder aufzunehmen. Die von Béchamp benutzte Methode ist folgende. Eine gewisse Menge Leber oder Blut wurde in einer Porzellanschale mit zwei Drittel ihres Gewichts Königswasser (3 Th. rauchende Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure) bei gelinder Wärme behandelt und bis auf $^1/_4$ des anfänglichen Volums verdunstet. Man liess hierauf erkalten, setzte ein gleiches Volum Wasser hinzu, goss die geklärte gelbe Flüssigkeit in eine Stöpselflasche, sättigte sie genau mit Ammon, leitete Schwefelwasserstoff hinein, verschloss die Flasche und liess sie ruhig 24 Stunden stehen. (Der Niederschlag enthält zugleich alles Eisen der in Arbeit genommenen organischen Substanz als Sulfür; dieses Sulfür reisst bei seiner Abscheidung die Sulfide der übrigen Metalle, welche zugegen sein können, sicherer mit nieder. Aus einer sauren Lösung wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff allerdings vollständig niedergeschlagen, ohne dass man sie abzustumpfen braucht; enthält aber die Lösung gleichzeitig viel organische Materie, so fällt durch Schwefelwasserstoff nicht alles Kupfer heraus, wie sich B. durch directe Versuche überzeugt hat, und der Rest davon kommt erst dann zum Vorschein, wenn man die saure Flüssigkeit mit Ammon sättigt und abermals Schwefelwasserstoff einleitet.) — Die geklärte Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit HS-haltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem Porzellantiegel eingeäschert, die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, wieder getrocknet, die trockene Masse mit Ammon aufgenommen und das Ganze in eine Proberöhre gebracht. Wenn Kupfer zugegen war, so besass nun die über den ungelösten Theilen stehende Flüssigkeit eine hellere oder dunklere blaue Farbe. Auf diese Weise liess sich das Kupfer noch deutlich erkennen, wenn es in 100 CC. Flüssigkeit nicht mehr als 3 Milligrm. betrug; hieraus folgt, dass, da das Volum von B's. ammoniakalischer Lösung nicht über 3 CC. hinausging, in den Fällen wo die blaue Farbe nicht mehr zu bemerken war, das Kupfer weniger als 0,00009 Grm. ausmachte. Wenn man diese Quantität auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Blut's oder der Leber überträgt, so gelangt man zu Zahlen, worüber man keine Rechenschaft mehr zu geben braucht. Béchamp untersuchte nach dieser Methode 29 mal die Leber verschiedener Geschlechter und 9 mal das Blut. Es wurde 15, höchstens 18 mal Kupfer gefunden, die zweifelhaften Anzeigen für das Metall mit eingerechnet. Béchamp zieht hieraus den Schluss, dass

das Kupfer kein normaler oder physiologischer Bestandtheil des Organismus ist. Wenn es angetroffen wird ist es gewissermassen Sache des Zufalls. — Originell ist der Grund, warum Béchamp zur Auffindung des Kupfers schliesslich nicht die empfindlicheren Reagentien (Ferrocyankalium etc.) anwendet. Er sagt: «da das destillirte Wasser, wenn es (wie gewöhnlich) in kupfernen Apparaten bereitet ist, fast immer Spuren dieses Metalls enthält; und da alle Verunreinigungen sich in dem letzten Rückstande anhäufen, so muss man nicht das für die zu suchende Substanz allerempfindlichste Reagens anwenden, sondern nur ein leidlich empfindliches, welches die etwa hinzugekommenen Verunreinigungen nicht anzeigt». (Annal. d'Hyg. et de Méd. legale, Jan. 1860. Wittstein's Vierteljahresschrift 1861. pag. 97 im Auszug.)

Auffindung von Blei in organischen Stoffen. Zur Auffindung des Blei's in den verschiedenen Theilen des Organismus nach Bleivergiftung bediente sich A. Gusserow unter Hoppe's Leitung folgender Methode. Die organischen Substanzen wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört und das Filtrat in eine grosse Flasche gebracht, deren Boden durch eine straff angespannte Membran von vegetabilischem Pergament ersetzt war. Geschlossen wurde die Flasche mit einem Kork, durch den ein Platindraht ging, der dicht über der Membran eine Platinplatte trug. Dieser Apparat wurde in eine grössere offene Schale getaucht, die so weit mit Wasser, das durch Schwefelsäure angesäuert, gefüllt war, dass die Flüssigkeiten beiderseits gleich hoch standen. — Eine Batterie von 4 Grove'schen Elementen wurde mit diesem Apparat in der Weise vereinigt, dass die negative Electrode mit dem Platindraht, dessen Platte sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit befand, verbunden wurde, während von der positiven Elektrode ein Platindraht mit gleich grosser Platte in das angesäuerte Wasser reichte, so dass die beiden Endplatten der Electroden nur durch das Pergament getrennt waren. Die Zeiträume, während welcher die Kette geschlossen blieb, richtete sich ganz nach der Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit, jedoch war diess niemals unter 8, nur in seltenen Fällen unter 15 Stunden der Fall. Das in der Flüssigkeit enthaltene Blei war auf der Platte der negativen Electrode, je nach der Menge, in Form eines grauen, bis tief schwarzen Beleges niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass alles Blei aus der Flüssigkeit entfernt ist, kann man die Platte so oft wechseln, bis dieselbe keinen Beschlag mehr zeigt. Um den so erhaltenen Beleg als Blei zu erkennen, genügt es, ihn in Salpetersäure zu lösen, zur Trockne abzudampfen, den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser zu über-

giessen und den schwarzen Niederschlag in der Reductionsflamme des Löthrohrs zu untersuchen, wo man das Blei dann als metallisches Korn oder Schüppchen erhält. — Die quantitative Bestimmung geschah meistens als schwefelsaures Bleioxyd. — Als Untersuchungsobject wählte der Verfasser 4 Kaninchen und einen Hund, die mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd vergiftet wurden. Blei wurde gefunden in den Knochen, den Muskeln, der Leber, den Nieren und einmal im Harn, wozu aber 1602 Grm. Harn von einem Hunde genommen werden mussten, der 27 Tage lang täglich 2 Grm. schwefelsaures Bleioxyd bekommen hatte. (Archiv f. pathol. Anatom. u. Physiol. Bd. 21. pag. 444.)

Inosit in thierischen Flüssigkeiten. Statt der bisher gebräuchlichen Abscheidungsmethode des Inosit's aus thierischen Säften und Geweben empfiehlt L. Cooper Lane folgendes Verfahren: Man versetzt die durch Abdampfen eingedickte Flüssigkeit, aus der Inosit abgeschieden werden soll, kochend mit 3—4 Volum Alkohol; entsteht hierbei ein starker, am Boden des Glases rasch haftender Niederschlag, so giesst man nur die heisse alkoholische Lösung ab; entsteht aber eine flockige nicht klebende Fällung, so filtrirt man durch zuvor erhitzte Filter die heisse Lösung ab und lässt erkalten. Wenn sich nach 24 Stunden Gruppen von Inositkrystallen abgesetzt haben, so giesst man die Lösung abermals durch's Filter ab und schwemmt die Krystallgruppen mit wenig kaltem Alkohol ab (in diesem Falle ist es rathsam, den durch Zusatz des heissen Alkohols erhaltenen Absatz noch einmal in möglichst wenig kochendem Wasser zu lösen und nochmals mit dem 3—4 fachen Volum Alkohol zu fällen um keinen Verlust an Inosit zu erleiden). — Haben sich aber keine Inositkrystalle abgesetzt, so versetzt man nun das klare kalte alkoholische Filtrat mit Aether, nach und nach unter Umschütteln zugesetzt, bis etwas milchige Trübung beim Durchschütteln bleibt, worauf man 24 Stunden in der Kälte stehen lässt. Hat man nicht zu wenig Aether zugesetzt, so ist aller Inosit in Form von schönen perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden.

Wenn neben dem Inosit viele andere Stoffe in Lösung sind, ist es rathsam (nach Abscheidung des vorhandenen Albumins), zuerst mit Bleizucker auszufällen und dann erst mit Bleiessig den Inosit zu fällen und die von der Zersetzung dieses Niederschlags mit Schwefelwasserstoff oder durch Oxalsäure herstammende Flüssigkeit wie oben zu behandeln. — (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. pag. 118.)

Pyocyanin. Tordos hat das blaue Pigment des Eiters, wofür er den Namen Pyocyanin vorschlägt, krystallisirt erhalten. Um es darzu-

stellen, macerirt er die Verbandstücke einige Stunden in mit einigen Tropfen Ammon versetztem Wasser, schüttelt die grünlich blaue Flüssigkeit mit Chloroform, welches den blauen Farbstoff, Fett und einige gelbliche Farbstoffe aufnimmt, trennt das Chloroform durch einen Scheidetrichter, filtrirt, verdunstet an der Luft und behandelt den Rückstand mit destillirtem Wasser, welches Pyocyanin und einige andere Substanzen aufnimmt und das Fett zurücklässt. Die wässerige Lösung behandelt er wie oben mit Chloroform. Der Verdunstungsrückstand enthält ausser Pyocyanin noch eine kleine Menge gelblicher Substanzen. Er setzt nun einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, welche das Pyocyanin in eine rothe Substanz verwandelt, die T. für eine Verbindung des Pyocyanin mit Salzsäure hält. Er verdunstet darauf an der Luft und behandelt abermals mit Chloroform, welches bloss die andern Substanzen auflöst und das salzsaure Pyocyanin zurücklässt. Dieses behandelt er jetzt mit kohlensaurem Baryt und Chloroform, filtrirt und erhält beim Verdunsten das Pyocyanin krystallisirt. — Das Pyocyanin ist mehr oder weniger dunkelblau und erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt blauer Prismen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, wird durch Chlor gebleicht, durch Säuren geröthet und durch Alkalien wieder gebläut. — (Compt. rend. T. 51, pag. 215. Canstatt's Jahresbericht. 1860. Bd. II. pag. 108.)

Analyse menschlicher Gallensteine. Zur Analyse der gewöhnlichen menschlichen Gallensteine schlägt Thudichum folgenden Weg als zweckmässig vor: Die gepulverten Steine werden nach und nach in heisses Benzol eingetragen, welches in einem Kolben auf dem Sandbade warm gehalten wird. Cholesterin und einige Gallenstoffe werden gelöst, während Gallenfarbstoff, phosphorsaure Erden und Erdsalze der fetten Säuren unverändert suspendirt bleiben. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand wiederholt mit Benzol und endlich mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Der Rückstand stellt ein braunes, fast sammtweiches Pulver dar, welches auf dem Filter mit absolutem Aether, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, von den fetten Säuren befreit wird, die sich, wenn man den Aether abdestillirt, körnig und krystallinisch ausscheiden. Behandelt man darauf den mit Aether ausgezogenen Rückstand mit Wasser, so werden dadurch jetzt phosphorsaurer und salpetersaurer Kalk und Magnesia ausgezogen und bleiben nach dem Verdampfen der Lösung und Einäschern des Rückstandes als phosphorsaure und kohlensaure Erden, die zuweilen durch Kupfer blau gefärbt sind, zurück. Die mit salpetersäurehaltigem Aether

und Wasser ausgezogene gefärbte Masse ist frei von Fetten, enthält aber noch Erden, die nur durch Verbrennen des Gallenfarbstoffs, oder durch Lösen desselben in kohlensauren Alkalien gewonnen werden können, wobei die erdigen und andere organische und unorganische Stoffe zurückbleiben. Sie werden eingeäschert und die Asche den durch Säure und Wasser ausgezogenen zugegeben. — Der kohlensaure Kalk ist erkenntlich an dem beim Auflösen in Salzsäure eintretenden Aufbrausen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammon fallen die phosphorsauren Erden, während die als kohlensaure vorhanden gewesenen durch phosphorsaures Natron oder oxalsaures Ammon gefällt werden. — Aus der ursprünglichen Benzol-Lösung kann das Cholesterin am besten durch Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit kochendem Alkohol erhalten werden. Beim Abkühlen krystallisirt das vorher grünliche Cholesterin in den gewöhnlichen, weissen glänzenden Tafeln, während die Lösung bräunlich grüne Gallenbestandtheile enthält. Beim Eindampfen setzt sich eine kleine Menge Cholesterin und Fett ab. Wird dieses und der übrige Alkohol entfernt, so bleibt eine braune harzige Masse zurück, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und kaustischen Alkalien ist; Zusatz von überschüssiger kaustischer Lauge zu der Lösung bewirkt die Ausscheidung eines harzigen Salzes, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. In der alkalischen Lösung bewirkt Salzsäure einen Niederchlag. Er gibt mit Kalk und Baryt unlösliche Verbindungen und ist daher Choloidinsäure, obgleich braun und unrein und vielleicht mit Cholsäure gemischt. In kochendem Wasser löst sich eine kleine Menge des Körpers auf, doch konnte der gelöste Stoff nicht durch Krystallisation erkannt werden. — (Journal of the chemical Society, 1861. Nro. 54. pag. 121.)

Quantitative Kreatininbestimmung im Harn. Die Schwerlöslichkeit des Kreatininchlorzinks in starkem Weingeist macht nach Versuchen des Referenten eine quantitative Bestimmung dieses Körpers möglich. Je 50 CC. einer alkoholischen Lösung von chemisch reinem Kreatinin, die 0,2793 Grm. enthielten, wurden durch Zusatz von $^1/_2$ CC. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,195 spec. Gew. gefällt. Nach 48 stündigem Stehen im Keller wurde der Niederschlag mit der Vorsicht auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, dass zum Aufbringen immer wieder das erst erhaltene Filtrat genommen wurde. Das Auswaschen mit absolutem Weingeist begann, nachdem die Mutterlauge vollkommen abgelaufen war. Nach dem Trocknen bei 100° wurden 99 — 99,2 Proc. des ursprünglich genommenen Kreatinins, als Kreatinin-

chlorzink gewogen, wieder erhalten. — Zur quantitativen Bestimmung im Harn blieb Referent schliesslich bei folgendem Verfahren stehen: 300 CC. des innerhalb 24 Stunden gesammelten, gemischten und genau gemessenen Harns versetzt man mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und fügt so lange Chlorcalciumlösung hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1 — 2 Stunden wird die Flüssigkeit abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser möglichst schnell im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet und noch warm mit 30 — 40 CC. Weingeist von 95 Proc. vermischt. Die gründlich gemischte Masse bringt man darauf in ein Becherglas, spült die Schale mit kleinen Mengen Weingeist nach und lässt zur vollständigen Ausscheidung alles Fällbaren 4 — 5 Stunden in der Kälte stehen. Die Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein möglichst kleines Filterchen, bringt endlich den Niederschlag auch darauf und wäscht, nachdem erstere vollständig abgelaufen ist, mit kleinen Mengen Weingeist nach. Ist das gesammte Filtrat viel über 50 CC. geworden, so lässt man es auf einer heissen Eisenplatte bis auf 40 — 50 CC. verdunsten. Nach vollständigem Erkalten setzt man jetzt $^1/_2$ CC. einer alkoholischen, absolut säurefreien Lösung von Chlorzink (spec. Gew. 1,2) hinzu, rührt längere Zeit stark um, was die Ausscheidung ausserordentlich befördert und lässt darauf 2 — 3 Tage mit einer Glasplatte bedeckt im Keller stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man die Krystallisation auf ein zwischen zwei Uhrgläsern gewogenes, getrocknetes Filter und benutzt zum Ausspülen immer wieder das erst erhaltene Filtrat. Ist das Kreatininchlorzink auf das Filter gebracht, so wäscht man, sobald die Mutterlauge vollständig abgelaufen ist, so lange mit kleinen Mengen Weingeist aus, bis dieser farblos abläuft und nicht mehr auf Chlor reagirt. — Das Auswaschen sei gründlich, aber nicht unnütz lange. — Das Filter mit dem Kreatininchlorzink wird schliesslich bei 100° getrocknet und zwischen Uhrgläsern gewogen. — Das so erhaltene Kreatininchlorzink stellt ein schwach gelbliches Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als gelblich durchscheinende, scharf contourirte Kugeln von verschiedener Grösse zeigt, an denen man bei starker Vergrösserung (400) eine concentrische Streifung mit Schärfe wahrnehmen kann. Löst man von diesem Pulver in heissem Wasser, so lassen sich leicht regelmässige Formen unter dem Mikroskop erzeugen. Von der fast vollständig erkalteten Lösung bringt man zu diesem Zweck einen Tropfen auf das Objectgläschen, legt ein Stückchen eines leinenen Fadens hinein, doch so, dass das eine Ende des letzteren vollkommen trocken bleibt. Nachdem darauf die Flüssigkeit und die Hälfte des Fadens mit einem Deckgläschen bedeckt ist, befeuchtet man das freie Ende mit einem Tropfen

Chlorzinklösung, die sich nach einiger Zeit durch Capillarität mit der Flüssigkeit unter dem Deckgläschen mischen wird, und bald wird man nun zu beiden Seiten des Fadens regelmässige Krystalldrusen, wie sie dem Kreatininchlorzink charakteristisch sind, entstehen sehen. Referent hat sich dieser Methode in der letzteren Zeit häufiger bedient, um Krystallisationen unter dem Mikroskop auf Zusatz eines Reagens (z. B. beim salpetersauren Harnstoff etc.) zu erzeugen. — Das bei der quantitativen Kreatininbestimmung im Harn erhaltene Kreatininchlorzink enthält, wie die Chlor- und Stickstoffbestimmung zeigte, etwa 94 Proc. reines Kreatininchlorzink. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. pag. 27.)

Phosphorsaurer Kalk im Urinsediment. Hassal beschreibt die häufiger im Urinsediment sich findenden Krystallisationen von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, denen er eine grössere pathologische Bedeutung zuspricht als den Ausscheidungen von Tripelphosphat. Die Grösse, Form und Gruppirung der Krystalle dieses phosphorsauren Kalks im Sediment variirt sehr bedeutend, doch bieten sie immer hinlänglich markirte Eigenthümlichkeiten, um sogleich mit dem Mikroskop erkannt zu werden. Die Krystalle sind bald isolirt bald aggregirt; letzteres häufiger, indem sie Knäuel oder Rosetten darstellen. Mitunter sind sie dünn und nadelförmig, und bilden dann oft, indem sie sich im rechten Winkel kreuzen und aneinander legen, kugelartige Krystalldrusen; manchmal sind sie schmal und glatt, und zeigen scharfe oder zugespitzte Enden. Sehr häufig aber sind die Krystalle auch dick, mehr oder weniger keilförmig und mit ihren spitzen Enden so zusammen hängend, dass sie mehr oder weniger vollständige Theile eines Kreises beschreiben; das breitere freie Ende derselben ist gewöhnlich etwas schief und die vollständiger ausgebildeten Krystalle zeigen sich durch sechs Flächen gebildet. — Der Harn, welcher den phosphorsauren Kalk in grösserer Menge krystallinisch enthält, ist gewöhnlich von blassem Ansehen, von bedeutender Menge und schmerzt bei der Entleerung in der Gegend des Blasenhalses und in der Urethra. Das spec. Gewicht ist sehr variabel; die Reaction schwach sauer, wird aber leicht alkalisch in Folge beigemischten Schleims. Manchmal scheiden sich die Krystalle schon in der Blase ab, meist allerdings erst nach der Entleerung. (Canstatt's Jahresbericht. 1860. Bd. II. pag. 72.) (Diese Angaben von Hassal kann Referent vollkommen bestätigen.)

Gallensäuren im Harn. Nach Neukomm steigert sich die Empfindlichkeit der Pettenkofer'schen Reaction bedeutend, wenn man einen

Tropfen der Gallensäure enthaltenden Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. SO^3, HO, + 4 Th. HO) und einer Spur Zuckerlösung gelinde erwärmt. — 1 CC. einer $^1/_{100}$ procentigen Lösung beider Gallensäuren gab auf die angegebene Weise noch die herrlichste purpurviolette Färbung, während bei gleicher Verdünnung und bei Anwendung von 3. CC. Lösung das ursprünglich Pettenkofer'sche Verfahren ohne Resultat blieb. (Für die ursprünglich Pettenkofer'sche Reaction ist die günstigste Temperatur 70 — 75° C.)

Zur Auffindung von Gallensäuren im ikterischen Harn ist nach den vielen vergleichenden Versuchen von Neukomm folgendes Verfahren das beste und sicherste. Die Gallensäuren werden aus dem Harn durch Bleiessig gefällt, nur muss man Sorge tragen, dass die vorhandenen anorganischen Salze zuvor möglichst vollständig aus demselben entfernt werden. Man erreicht diesen Zweck hinreichend, wenn man den Harn zu dickem Syrup verdampft, denselben mit gewöhnlichem Weingeist extrahirt, die weingeistige Lösung von neuem verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht. — Die so gewonnene, nunmehr ziemlich salzarme Lösung wird von Weingeist befreit, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig versetzt und der Niederschlag nach etwa 12 stündigem Stehen gesammelt, gewaschen und zwischen Fliesspapier leicht abgetrocknet. — Um andere dem Bleiniederschlag beigemengte Substanzen möglichst zu entfernen, zieht man das gallensaure Blei mit siedendem Weingeist aus, verdampft die Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Trockne und behandelt den Rückstand zur Gewinnung des gallensauren Natrons mit absolutem Alkohol. Das so erhaltene Natronsalz enthält neben den Gallensäuren immer noch kleine Mengen eines harzigen Harnbestandtheils, welcher sich mit Schwefelsäure braunröthlich, zuweilen auch schwach blau oder violett und beim Erwärmen unter Zuckerzusatz roth- bis gelbbraun färbt. Selten ist diese Färbung so stark, dass dadurch die Gallenreaction verdeckt wird, und ist dieses bei einer vorläufigen Probe wirklich der Fall, so lassen sich die Gallensäuren dadurch reiner erhalten, dass man sie aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes noch einmal mit wenig Bleiessig fällt, den Niederschlag nach einigem Stehen sammelt und mit kohlensaurem Natron zerlegt. Die wässerige Lösung der Natronverbindung wird nun nach der oben angegebenen modificirten Pettenkofer'sche Methoden in der Porzellanschale auf Gallensäuren geprüft. — Nach dieser Methode konnte noch $^1/_{1000}$ p. C. Glycocholsäure im Urin nachgewiesen werden, wenn man 500 CC. des letzteren zur Untersuchung nahm. — Da stark pigmentirter ikterischer Harn oft mit negativem Resultat auf Gallen-

säuren geprüft worden ist, während es gelang in schwach gefärbtem jene Säuren nachzuweisen, so vermutheten schon Städeler und Frerichs, dass die Gallenpigmente aus den Gallensäuren ihren Ursprung nehmen dürften. Es stellte sich in der That heraus, dass die Gallensäuren durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in Chromogene übergehen, die in Berührung mit der Luft rasch tief blaue oder grüne Pigmente geben, welche gewisse Aehnlichkeiten mitdem Gallenpigment zeigen. Neukomm empfiehlt dieses Verhalten der Gallensäuren als empfindliches Reagens auf letztere. Bei irgend reichlichen Mengen von Substanz soll man nach N. niemals unterlassen der Pettenkofer'schen Reaction diese zweite hinzuzufügen. — Die Gallensäure oder das gallensaure Salz wird mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, mässig erwärmt und dann Wasser zugesetzt. Die sich abscheidenden harzähnlichen Flocken trennt man von der Säure, spült sie einige Male mit Wasser ab, ohne die Schwefelsäure vollständig fortzunehmen und erhitzt in einer kleinen Porzellanschale gelinde, bis Färbung eintritt. Nimmt man den Rückstand in ganz wenig Weingeist auf und verdampft die grüne Lösung unter Umschwenken, so bekleidet sich die Innenseite der Schale mit einem tief indigfarbenen Ueberzug, auch wenn nur ganz wenig Säure angewandt worden ist. Sind der Gallensäure fremde Stoffe beigemengt, oder lässt man die Schwefelsäure lange oder in zu hoher Temperatur einwirken, so erscheint der Pigmentüberzug grün. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116. pag. 30.)

Zucker im Urin. Bence Jones bespricht die verschiedenen Methoden zur Auffindung sehr kleiner Zuckermengen im normalen Harn. Die Methode von Lehmann (Ausziehen des Harnrückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen des Zuckers mit Aetzkali) soll nach Bence Jones nicht anwendbar sein, wo es sich um den Nachweis sehr kleiner Zuckermengen handelt. Die Gährung gibt zwar noch $^1/_2$ Gran Zucker in Wasser gelöst zu erkennen, aber die Gährung wird gehemmt durch die übrigen Bestandtheile des Harnrückstandes, besonders wenn viel Harnstoff oder gar oxalsaurer Harnstoff zugegen ist. Es kann daher vorkommen, dass viel grössere Zuckermengen als $^1/_2$ Gran übersehen werden. — Entfärbt man den Urin mit Thierkohle, um ihn im Polarisationsapparat zu prüfen, so wird immer ein Theil Zucker von der Kohle zurückgehalten, wovon man sich durch Auswaschen der letzteren mit heissem Wasser überzeugen kann. Nach Robiquet's Methode der Entfärbung mit Bleiessig und Ammon sollen $^2/_3$ des ganzen Zuckers verloren gehen. — Pettenkofers Methode lässt noch $^2/_3$ Milligramm Zucker

in destillirtem Wasser entdecken, und die Pigmente im Urin verdecken die Reaction nicht. Trommers Probe lässt noch $^1/_{20}$ Proc. Zucker im Urin auffinden, allein sobald sehr kleine Mengen neben Salmiak oder Harnstoff in Lösung sind, wird keine Reduction des Kupferoxyds, keine Ausscheidung von Oxydul bemerkt. Die folgende Methode von Brücke gab Bence Jones sehr befriedigende Resultate: Man fällt nach Brücke den Harn zuerst mit einer concentrirten Lösung von Bleizucker, filtrirt, setzt dem Filtrat so lange Bleiessig zu als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt wieder und fällt mit Ammon. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und lässt ihn endlich zwischen dicken Lagen von Fliesspapier, die man von Zeit zu Zeit erneuert, trocken werden. Den zerbröckelten Kuchen zerreibt man zuerst in einer Reibschale gröblich mit destillirtem Wasser und fügt dann unter stetem Reiben eine concentrirte Lösung von Oxalsäure so lange zu, bis das Filtrat einer Probe durch weiteren Zusatz von Oxalsäure nicht mehr getrübt wird. Das Filtrat sättigt man mit fein vertheiltem kohlensaurem Kalk, filtrirt wieder, säuert einen Theil des Filtrats mit Essigsäure an, dampft zur Trockne ab, und löst den Rückstand in wenig Wasser. Einen Theil der so erhaltenen Flüssigkeit verwendet Brücke zu den gewöhnlichen Zuckerproben (Reduction von Kupferlösung, Wismuthoxyd etc.) einen anderen Theil zur Gährungsprobe indem er $2\,^1/_2$ CC. mit Hefe in einem kleinen Reagirglase über Quecksilber absperrt und bei 20—24° C. 42 Stunden der Ruhe überlässt. (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 39. pag. 10—18. Chem. Centrblt. 1860. pag. 231.) Bence Jones konnte nach dieser Methode $^1/_7$ Gran Zucker, welcher in 200 CC. Urin gelöst wurde, entdecken und sogar $^2/_3$ der ganzen Menge wiedererhalten, er zersetzte aber den Ammoniakniederschlag nicht mit Oxalsäure sondern durch Schwefelwasserstoff. Nach dieser Methode erhielt Bence Jones aus 1000 CC. Urin von einem gesunden Menschen, schliesslich mittelst der Trommer'schen Probe quantitativ bestimmt, zwischen 1,4 bis 2,2 Gran; bei einem anderen zwischen 2,3 bis 3,0 Gran Zucker. Aus 5000 CC. Urin wurde bei einem Manne so viel Zucker gewonnen, dass die Lösung im Polarisationsapparat 7—8° und eine andere sogar 11° Drehung zeigte. Die Zuckermenge aus 14000 CC. Urin von gesunden Menschen gab bei der Gährung 1,8 Gran Kohlensäure und eine bemerkbare Menge Alkohol. (Chem. News. 1861. pag. 29. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861. pag. 102 im Auszug.)

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

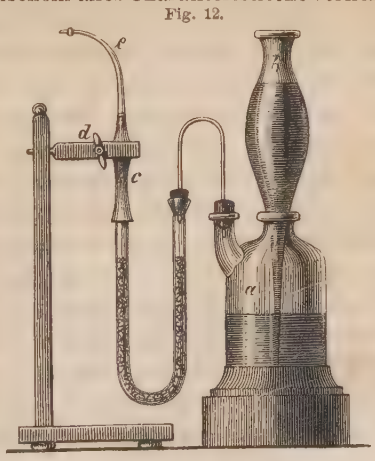
C. Neubauer.

Ueber die Erkennung des Phosphors in gerichtlichen Fällen durch die Färbung der Flamme. Dussard schlug bekanntlich schon vor einigen Jahren vor, die smaragdgrüne Farbe, welche der Phosphor und alle niederen Oxydationsstufen desselben der Wasserstoffflamme des Marsh'schen Apparates, wenn man sie gegen eine Porzellanfläche brennen lässt, ertheilt, zur Erkennung dieses Giftes zu benutzen, namentlich dann, wenn der Phosphor schon zur phosphorigen Säure oxydirt sein sollte. Die Reaction ist nach D. so empfindlich, dass man mit der Phosphormasse eines Zündhölzchens die Färbung der Flamme länger als eine Stunde beobachten kann. — Blondlot hat diese Methode bei Gegenwart organischer Stoffe geprüft und macht auf folgende Umstände aufmerksam:

1. Um eine farblose Wasserstoffflamme zu erhalten, muss man eine Spitze von Platin anwenden, da das Natronglas immer eine Gelbfärbung der Flamme verursacht. B. nimmt dazu eine gewöhnliche Löthrohrspitze und gibt an, dass man leicht ein weiteres charakteristisches Phänomen bei Gegenwart von Phosphor, nämlich einen kleinen grünen Kegel im Innern der Flamme, erhalten kann, wenn man das Aeussere des Rohres genügend abkühlt, was leicht durch Umwickeln der Basis der Spitze mit feuchter Baumwolle gelingt.

2. Die grüne Farbe zeigt sich nur deutlich im Dunklen oder im zerstreuten Lichte, während sie bei Sonnenschein alles Charakteristische verliert.

Fig. 12.



3. Sämmtliches Zink des Handels enthält Spuren von Phosphor, hinreichend um die Flamme mehr oder weniger grün zu färben. Man darf daher nur chemisch reines destillirtes Zink anwenden, allein da dieses nur einen schwachen Gasstrom liefert, so muss man zur Entwickelung einen Apparat anwenden, der wie der abgebildete ein Ansammeln grösserer Gasmengen vor der Anzündung gestattet (Fig. 12). Das Gas, welches sich in a entwickelt und ansammelt, sobald durch

die Klemme d der Kautschukschlauch c zusammengedrückt wird, muss, bevor man es an der Löthrohrspitze e brennen lässt, durch eine U-förmige Röhre streichen, die mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält. Es wird dadurch etwaiger Schwefelwasserstoff entfernt, der nach Dussard die Grünfärbung der Phosphor-Flamme verhindert.

4. Dussard hat ferner bemerkt, dass Antimon und Arsenik, in genügender Menge zugegen, ebenfalls die Grünfärbung der Flamme verhindern. Dussard glaubt, dass die Weissfärbung, welche Arsenik und Antimonwasserstoff der Wasserstoffflamme ertheilen, die Ursache davon sei. Allein Blondlot verwirft diese Erklärung; aus einer Platinaspitze brennt der Arsenikwasserstoff nicht weiss, sondern rosa violett; lässt man ihn aber aus einer Glasspitze brennen, so wird sich das Violett des Arseniks mit dem complementären Gelb der Natronglasflamme zu Weiss vereinigen.

5. Blondlot fand, dass eine grosse Anzahl organischer Stoffe die Grünfärbung der Phosphorwasserstoffflamme verdecken. Es gehören dahin Alkohol und besonders die Aether, ferner die Derivate des Proteïns, Schleim, und vor allem der complicirt zusammengesetzte Inhalt des Verdauungskanals.

6. Bei Gegenwart organischer Stoffe ändert Blondlot das Verfahren in folgender Weise ab: Man bringt eine geringe Menge der auf Phosphor zu untersuchenden Masse in einen, des Schäumens wegen, ziemlich grossen Wasserstoffapparat und leitet das sich entwickelnde Gas in eine schwache Höllensteinlösung. Den entstandenen Niederschlag, bei Gegenwart von Phosphor ein Gemisch von fein zertheiltem Silber und Phosphorsilber, bringt man darauf in den oben abgebildeten Apparat, wo die kleinste Menge Phosphor, die der Niederschlag enthielt, eine Grünfärbung der Flamme geben wird. Ist der Niederschlag so gering, dass sich nur das Glasrohr schwach beschlagen zeigt, so schneidet man dieses Ende mit der Feile ab und bringt es darauf in den Apparat. Obgleich hierbei immer etwas Phosphor verloren geht, so reichte die Phosphormasse von 2 Zündhölzchen doch hin, um, zuvor in Phosphorsilber verwandelt, eine ausgezeichnet charakteristische Färbung der Flamme zu zeigen.

7. Nach Blondlot hat das beschriebene Verfahren hauptsächlich dann Wichtigkeit, wenn der Phosphor in den organischen Stoffen sich allmählich oxydirt hat, so dass die sonst so empfindliche Methode von Mitscherlich seine Anwesenheit zu constatiren nicht ausreicht. Man kann alsdann das angesäuerte Wasser, mit welchem man die zu prüfenden Stoffe nach Mitscherlich gekocht hat, nach vorheriger Filtration direct zu obigem Verfahren benutzen. Ist ferner die vorhandene Menge unoxydirten Phosphors so gering, dass man bei der Mitscherlich'schen Me-

thode ein Phosphoresciren nicht mehr mit aller Schärfe wahrnehmen kann, oder bleiben Einem nach Beendigung des Versuchs noch Zweifel, so kann man das erhaltene Destillat noch in dem beschriebenen Wasserstoffapparat prüfen, wo etwaige phosphorige Säure, sowie Spuren von Phosphor die Grünfärbung der Flamme geben werden.

Merkwürdiger Weise verhindert der Urin die Grünfärbung der Flamme nicht, wie Blondlot gefunden hat. Versetzt man 20—30 CC. Urin mit 2 oder 3 Tropfen einer selbst verdünnten Lösung von phosphoriger Säure, so reichen von diesem Gemisch 1 oder 2 CC. hin, um, in dem Apparat geprüft, eine schöne grüne Flamme zu geben. Es wäre demnach vielleicht möglich bei einer Phosphorvergiftung den Phosphor direct im Urin zu entdecken, wenn erstens, wie man gewöhnlich glaubt, der Phosphor innerhalb des Organismus sich mehr oder weniger oxydirt und zweitens die etwaige phosphorige Säure in den Urin überginge. Zur Erledigung des letzten Punktes stellte B. folgende Versuche an: Er verschaffte sich den Urin zweier Tuberculosen, eines Mannes und einer Frau, die täglich 0,25 Grm. unterphosphorigsaures Natron nahmen, und es reichte in der That 1 CC. dieses Urins hin, um sogleich eine schöne grüne Farbe der Flamme zu erzeugen und somit war der Uebergang der phosphorigen Säure in den Urin bewiesen. Es handelte sich jetzt noch darum, ob der im Organismus mehr oder weniger oxydirte Phosphor ein gleiches Resultat liefere. Er untersuchte zu diesem Zweck den Urin mehrerer Kranken, die seit 8 oder 10 Tagen Phosphor gelöst in Oel bis zu einem Centigramm in 24 Stunden nahmen, aber niemals war es ihm möglich auch nur Spuren von phosphoriger Säure durch die Grünfärbung der Flamme zu entdecken. Ebenso wenig konnte B. Spuren von abnormem Phosphor im Urin eines Hundes finden, der nach Vergiftung mit Phosphorpaste aus der Blase entnommen war. B. liess darauf einen Gesunden, Erwachsenen nach und nach in je 24 Stunden 5, 10 und 15 Centigramm unterphosphorigsaures Natron nehmen, aber erst nach der letzten Dosis gelang es ihm, im Urin die Gegenwart des Phosphors zu constatiren. Zur Erklärung dieser verschiedenen Thatsachen glaubt B. annehmen zu müssen, dass der normale Organismus eine bestimmte Menge phosphoriger Säure bis zur Phosphorsäure oxydiren könne und sich nur eines Ueberschusses mit dem Urin entledige. Den Urin wird man daher nach Phosphorvergiftung wohl meistens vergeblich auf Spuren von Phosphor untersuchen. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 3 Série. Tome XL. p. 25.)

Strychnin-Vergiftung und ihr Nachweis, nebst einigen Bemerkungen über die Reagentien auf Strychnin. F. Th. Jordan wählte bei

einer ihm zugewiesenen gerichtlich chemischen Untersuchung, wo die Anklage auf Giftmord durch Strychnin gestellt war, die Methode von Stas, die auch hier wieder ihre Vortrefflichkeit bewährte, und nur in den Extractionsmitteln erlaubte sich Jordan kleine Abweichungen von der ursprünglichen Vorschrift. Die Hälfte des Mageninhaltes (10 Drachmen) wurde mit dem doppelten Gewichte starken Weingeistes vermischt und nach Zusatz von 10 Gran Oxalsäure bei einer Temperatur von 70° C. eine Stunde lang im Wasserbade digerirt. Der Auszug wurde nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und die erhaltene Flüssigkeit bei 70° C. in einer Retorte eingedampft. — Die während des Abdampfens ausgeschiedenen organischen Substanzen wurden wiederum abfiltrirt, der Rückstand mit etwas destillirtem Wasser ausgewaschen, und hierauf die ganze Flüssigkeit bis fast zur Trockne verdunstet. Aus dem Zurückgebliebenen wurde alles Lösliche durch kalten absoluten Alkohol aufgenommen, der Auszug filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. — Der nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltene, geringe, saure Rückstand wurde in einer kleinen Menge destillirten Wassers aufgelöst und darauf sofort zur Entfernung der färbenden animalischen Beimischungen so lange mit erneuertem Aether geschüttelt als dieser sich noch färbte. Die möglichst entfärbte Lösung wurde von den letzten Antheilen des Aethers befreit und alsdann durch Zusatz von zerriebenem kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, das fragliche Alkaloid aus seiner Verbindung mit Oxalsäure abgeschieden. Zur Aufnahme des etwaigen Alkaloids aus der Flüssigkeit bediente sich J. des Chloroforms statt des gewöhnlich angewandten Aethers, weil ersteres ein bedeutend stärkeres Lösungsvermögen für viele Alkaloide, mit Ausnahme des Morphiums, besitzt. Zwei- bis dreimaliges Schütteln mit kleinen Mengen Chloroform genügte, um alles Alkaloid aufzunehmen, jedoch bedurfte es etwas längerer Zeit, bis sich die Chloroformtröpfchen wieder zu einer klaren Flüssigkeit vereinigten. Das Chloroform wurde durch ein kleines Filter filtrirt und die klare, etwas gelblich gefärbte Lösung darauf in einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb ein durch kleine Antheile animalischer Substanz noch schwach gelb gefärbter Ring zurück, auf dem, so wie auf dem Boden des Schälchens sich deutliche einzelne Krystalle und Krystallgruppen unterscheiden liessen, deren Lösung einen intensiv bitteren Geschmack besass. Durch die bekannten Reactionen mit concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Ferridcyankalium oder doppelt chromsaurem Kali oder Bleihyperoxyd, Goldchlorid, Quecksilberchlorid

und Rhodankalium wurden die Krystalle unzweifelhaft als Strychnin erkannt.

Das Entfärben der wässerigen Lösung der sauren oxalsauren Verbindung durch Schütteln mit Aether vor der Trennung durch das Alkali nach Otto's Vorschlag, ist nach J. durchaus zu empfehlen und nie zu unterlassen, da das Alkaloid nach dem Verdunsten des Chloroforms vollkommen rein genug erhalten wurde. Alle Reactionen liessen an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig. Der benutzte Aether hinterliess nach dem Verdunsten nur etwas gelb gefärbtes Fett, in dem kein Alkaloid nachgewiesen werden konnte.

Zur Prüfung der Behauptung von J. Müller (N. Repert f. Pharm. Bd. 5 pag. 524), dass die Reaction mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali auf Strychnin nicht charakteristisch sei, da man mit diesem Reagens «fast ähnliche Erscheinungen unter gewissen Bedingungen bei dem Colchicin, Morphin und einer Menge anderer organischer Körper» eintreten sieht, hat J. ganz gleiche Versuche mit Aconitin, Atropin, Codeïn, Morphin und Narcotin gemacht aber Resultate erhalten, woraus hervorgeht, dass das Verhalten wenigstens der angeführten Alkaloide gegen das bekannte Reagens ein vom Strychnin durchaus verschiedenes ist. Auch bei Gegenwart verhältnissmässig vieler animalischer Verunreinigungen war J. im Stande, Strychnin auf die angeführte Weise unzweifelhaft nachzuweisen.

H. Letheby (Schmidt'sche Jahrb. 1856. pag. 297—302) erklärt das doppelt chromsaure Kali für das schlechteste Reagens auf Strychnin, weil es nur $^1/_{2000}$ Gran anzuzeigen vermag, während Manganhyperoxyd und Bleihyperoxyd noch $^1/_{20000}$ Gran anzeigen und weil es bei Gegenwart organischer Substanzen (Säuren, Brechweinstein, Gummi, Zucker, Morphin), ferner bei Gegenwart von Salpeter, Salpetersäure und Kochsalz gar nicht wirken soll. Jordan erhielt jedoch nicht nur mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure bei $^1/_{10000}$ Gran Strychnin eine ausgezeichnet schöne Reaction, sondern konnte auch noch $^1/_{50000}$ Gran deutlich erkennen. Ebenso wirkte Bleihyperoxyd, am schwächsten jedoch Ferridcyankalium. Bei obiger Reaction muss nur eine sehr kleine Menge Schwefelsäure, entsprechend der sehr geringen Menge Alkaloid, und ein ganz kleiner Splitter doppelt chromsaures Kali, oder eine Spur Bleihyperoxyd genommen werden. Sicherlich ist bei Anwendung einer Lösung von chromsaurem Kali die Einwirkung eine zu rasche, wodurch bei sehr kleinen Mengen von Strychnin die Farbennüancen nicht deutlich hervortreten. (Vergl. auch Guy, S. 91 dieses Heftes.)

Goldchlorid, von Dr. Henry Hough Watson als sehr empfind-

liches Reagens auf Strychnin angegeben, gab Jordan nicht ganz befriedigende Resultate. $^1/_{10000}$ Gran Strychnin in einem Tropfen Wasser gab auf Zusatz von Goldchlorid erst nach $^1/_2$ Minute eine bemerkbare Trübung und nur allmählich bildeten sich in der Flüssigkeit deutliche Kryställchen.

Dass die angeführten Reactionen bei Gegenwart von Salpeter und Kochsalz gar nicht eintreten sollen, ist wohl leicht verständlich, da durch die Schwefelsäure etc. Salpetersäure und Chlor frei werden, die nur zerstörend einwirken können. Spuren von Salpetersäure schaden jedoch nicht, da mit salpetersaurem Strychnin die Reaction stets eintritt.

Von Lösungen die in 1000 Th. Wasser $^1/_{10}$ Gran Strychnin und 2 Gran Brechweinstein, oder 5 Gran Weinsteinsäure oder 5 Gran Zucker enthielten, gab ein Tropfen nur schwache aber doch erkennbare violette Färbung, wobei sich Bleihyperoxyd als das kräftigste Reagens erwies. Bei grösserem Zusatz von Brechweinstein etc. gelang es J. nicht mehr deutliche Reactionen zu bekommen. (Neues Repert. f. Pharmac. Bd. X. pag. 156.)

Zur gerichtlich chemischen Ausmittlung des Morphiums. M. J. Lefort theilt der Pariser medicinischen Akademie chemische und toxicologische Versuche mit Morphium nebst Beobachtungen über den Uebergang desselben in den Urin mit, woraus er folgende Schlüsse zieht:

1. Man sollte sich in keinem Falle der Thierkohle zur Entfärbung der fraglichen Flüssigkeiten bedienen. — Lefort löste 0.1 Grm. reines Morphium in Alkohol und versetzte die Lösung mit 100 Grm. wohl ausgewaschener Thierkohle, allein es gelang ihm auch durch 5maliges Behandeln der letzteren bald mit kaltem, bald mit lauwarmem starkem Alkohol nicht, das Morphium wieder vollständig von der Kohle zu trennen.

2. Die von Stas angegebene Methode zur Isolirung der Alkaloide ist auf das Morphium nicht anwendbar, weil letzteres nicht in Aether löslich ist. — Lefort überzeugte sich hiervon durch mehrere Versuche, die genau nach Stas's Vorschrift ausgeführt wurden; immer aber blieb das Morphium in der alkalischen Lösung zurück, während der abgegossene Aether nach dem Verdunsten nur unbedeutende Spuren von Morphium zurückliess.

3. Die Reaction der Salpetersäure auf Morphium kann nur in Vereinigung mit anderen beweisenden Resultaten einen Werth haben.

4. Die Eisenoxydsalze (Eisenchlorid) sind sehr sichere Reagentien zur Entdeckung von Morphium, aber nur dann, wenn letzteres fest oder in concentrirter Lösung vorhanden ist.

5. Die Jodsäure ist, wenn allein angewendet, kein sicheres Reagens auf Morphium, aber bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammon erhält man

Färbungen, die nur diesem Alkaloid eigenthümlich sind. — Bekanntlich zersetzen eine ganze Reihe organischer Körper die Jodsäure, allein Lefort bemerkte, dass wenn man bei diesen Ammon zusetzt um das ausgeschiedene Jod zu binden, eine vollständige Entfärbung des Gemisches erfolgt, während bei Gegenwart von Morphium durch Zusatz von Aetzammon eine viel intensivere Färbung der Flüssigkeit eintritt.

6. Jodsäure mit darauf folgendem Zusatz von Ammon zeigt das Morphium noch in einer Flüssigkeit an, die nur $^1/_{10,000}$ enthält.

7. Anstatt die Jodsäure und Ammon in wässeriger oder alkoholischer Lösung einwirken zu lassen, ist es vorzuziehen, das Alkaloid in festem Zustande und zwar fein zertheilt anzuwenden.

Zu diesem Zwecke tränkt L. Streifen von sehr weissem ungeleimtem Papier mit der Morphiumlösung, trocknet und wiederholt diese Operation mehrere Male, so dass schliesslich eine ziemliche Menge der Flüssigkeit von dem Papier aufgenommen ist, welches nun das Morphium in festem fein zertheiltem Zustande enthält. Salpetersäure, Eisenchlorid, sowie Jodsäure und Ammon zeigen auf dem so präparirten Papier die charakteristischen Reactionen sehr sicher und sehr leicht. Ein solches Papier kann als Corpus delicti dienen, namentlich, da die rothe oder braune Färbung, hervorgebracht durch Jodsäure und Ammon, sich lange Zeit auf dem Papier ohne Aenderung hält. Auch die Färbung mit Eisen lässt sich auf solchem Papier sehr leicht erzeugen und fixiren, die Farbe ist nicht blau oder grünlich blau wie bei Lösungen, sondern um so mehr grün, jemehr das Morphium im Vergleich zum Eisen vorherrscht, ist aber letzteres im Ueberschuss, so erscheint der Fleck gelblich grün. Auch diese Färbung soll sich auf dem Papier lange Zeit halten.

8. Das Morphium kann, wenn es anhaltend sowohl in hoher wie in geringer Dosis gegeben wird, im Urin wieder gefunden werden, während der Schweiss keine Spur davon zeigt. — Lefort verdampfte grössere Urinmengen, von Personen die längere Zeit Morphium genommen, unter Zusatz von etwas Essigsäure, bis zu $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums, filtrirte und prüfte direct mit Jodsäure. Es entstand sogleich, sagt L., eine leichte rosarothe Färbung von ausgeschiedenem Jod, welche ebensowohl vom Harnstoff als vom Morphium bewirkt sein konnte, aber als er tropfenweise Ammon bis zur Sättigung der Essigsäure zusetzte, trübte sich die Flüssigkeit und färbte sich stärker rosaroth. Eisenchlorid und Salpetersäure, womit er ebenfalls den abgedampften Urin prüfte, gaben keine entscheidenden Resultate. — Wie man nun diese Nüancen in einem an sich stark tingirten concentrirten Urin wahrnehmen kann, ist mir nicht recht begreiflich und möchte ich daher obige, so einfach und

sicher erscheinende Methode doch nicht zur Prüfung eines Urins auf Morphium empfehlen (N.). (Journ. de Pharm. et de Chimie. 3 Série. Tom. XL. pag. 97.)

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Rubidium's. Bunsen (G. Kirchhoff und R. Bunsen, chem. Analyse durch Spectralbeobachtungen, Pogg. Annal. 113. 339) bestimmte das Atomgewicht des von ihm entdeckten Rubidiums auf folgende Art. Ein von Erden und Lithion möglichst vollständig befreiter Salzrückstand, der aus ungefähr 150 Kilogrammen aufgeschlossenem Sächsischen Lepidolith erhalten war, wurde in Wasser gelöst und mit einer ganz unzureichenden Menge Platinchlorid ausgefällt. Den Niederschlag kochte man 20 mal mit kleinen Wassermengen aus und fügte die Auskochungen der von dem ersten Niederschlag getrennten Flüssigkeit zu, wobei neue Fällungen entstanden, welche ganz wie die erste ausgekocht wurden. Sobald die in der Lösung des Salzrückstandes hervorgebrachten Fällungen sich bei mehrmaligem Auskochen völlig lösten, wurde die Extraction beendigt.

Sämmtliche ausgekochten Platinniederschläge wurden nach ihrer Vereinigung noch mehrmals mit kochendem Wasser behandelt, getrocknet, durch Glühen in Wasserstoff reducirt, und durch Extraction mit Wasser das unreine Chlorrubidium von dem Platin getrennt. 2,2496 Grm. des unreinen Chlormetalls (A) lieferten 2,7688 Chlorsilber.

A löste man wieder in 30 Theilen Wasser und fällte kochend mit einer heissen etwa eben so verdünnten Platinchloridlösung, wobei sich die Fällung erst nach einigen Augenblicken zu zeigen begann. Dieselbe nahm bei dem Erkalten der Flüssigkeit rasch zu und wurde, als die Temperatur auf 40° C. gesunken war, filtrirt, reducirt und aus der reducirten Masse die Chlorverbindung B erhalten, von welcher 0,9022 Grm. 1,0712 Chlorsilber lieferten. B nochmals auf gleiche Art behandelt, lieferte die Salzmasse C, und 1,3540 Grm. derselben gaben 1,6076 Grm. Chlorsilber. C wiederum auf angegebene Art behandelt, gab D und 1,9486 Grm. desselben lieferten 2,3091 Grm. Chlorsilber. Auf 1 Grm. berechnet, gab somit

A 1,2308
B 1,1873
C 1,1873
D 1,1850

Chlorsilber. Die Producte der 3 letzten Darstellungen hatten somit eine constante Zusammensetzung, auch fehlten bei spectral-analytischer Prüfung des Productes D die Linien des Cäsiums und Lithiums fast ganz und auch die Kaliumlinie war kaum mehr wahrnehmbar, wesshalb B, C und D als zur Atomgewichtsbestimmung genügend reines Chlorrubidium betrachtet werden durften.

Zur Controle wurde das nach Angabe erhaltene Chlorrubidium in Rubidiumoxyd, dieses etwa zum fünften Theil in kohlensaures Salz verwandelt und die wasserfreie Salzmasse mit Alkohol ausgezogen. Wäre das Alkali nicht rein gewesen, so hätte der in Alkohol gelöste Antheil ein von dem ursprünglichen verschiedenes Chlormetall liefern müssen. Es war diess aber nicht der Fall, denn 0,5116 des aus der alkoholischen Lösung dargestellten Chlorrubidiums (E) lieferten 0,6078 Chlorsilber, oder 1 Grm. 1,1880 Grm.

Setzt man Wasserstoff gleich 1, Silber (nach Stas) gleich 107,94 und Chlor gleich 35,46, so erhält man als Atomgewicht des Rubidiums aus B 85,31, aus C 85,32, aus D 85,55, aus E 85,24 und im Mittel 85,36.

Atomgewicht des Cäsiums. Das Atomgewicht des Cäsiums wurde von Bunsen (G. Kirchhoff und R. Bunsen, chem. Anal. durch Spectralbeobachtungen, Pogg. Annal. 113. 353) in ähnlicher Art bestimmt, wie das des Rubidiums. Als Material dienten die aus 44200 Kilogramm Dürkheimer Soolwasser erhaltenen salpetersauren Alkalien. Nachdem zunächst eine Fällung mit Platinchlorid erzeugt und der Niederschlag auf die beim Rubidium angegebene Weise von Kaliumplatinchlorid möglichst befreit war, glühte man im Wasserstoffstrom, zog die Chlormetalle (Chlorcäsium und Chlorrubidium) mit Wasser aus, führte dieselben in schwefelsaure Salze über, entfernte die Schwefelsäure mit Barytwasser und verwandelte die so erhaltenen ätzenden Alkalien durch Abdampfung ihrer Lösung mit etwas kohlensaurem Ammon etwa zum fünften Theil in kohlensaure Salze. Durch Behandlung der trocknen Masse mit absolutem Alkohol erhielt man alsdann Cäsiumoxyd mit wenig Rubidiumoxyd in Lösung, während cäsiumhaltiges kohlensaures Rubidiumoxyd zurückblieb. Die Lösung mit Salzsäure verdampft lieferte die entsprechenden Chlormetalle.

Nach der ersten so ausgeführten Reinigung lieferten 0,5219 Chlormetall 0,4995 Chlorsilber, nach der zweiten 1,7690 Chlormetall 1,6548 Chlorsilber, nach der dritten 0,3727 Chlormetall 0,3402 Chlorsilber, nach der vierten 1,3860 Chlormetall 1,2518 Chlorsilber, nach der fünften 1,0124 Chlormetall 0,9144 Chlorsilber und nach der sechsten 0,4572 Chlormetall 0,4126 Chlorsilber.

100 Theile Chlormetall gaben daher

nach der	ersten	Reinigung	95,708	Chlorsilber
„ „	zweiten	„	93,486	„
„ „	dritten	„	91,280	„
„ „	vierten	„	90,318	„
„ „	fünften	„	90,320	„
„ „	sechsten	„	90,245	„

Nach viermaliger Behandlung war daher ein constant bleibendes Salz erhalten worden. Das Atomgewicht des Cäsiums war daher aus den drei letzten Zahlen abzuleiten und lieferte, Silber und Chlor wie bei Rubidium angenommen. 123,31, 123,31 und 123,44, im Mittel 123,35 als Aequivalent des Cäsiums.

Atomgewicht des Wolframs. Dr. Scheibler (Journ. f. prakt. Chem. 83. 324) hat in seiner ausführlichen Arbeit über die wolframsauren Salze der Bestimmung des Wolfram-Aequivalentes ein besonderes Capitel gewidmet. Er leitete dasselbe ab aus einer genauen Untersuchung des von ihm entdeckten, im Zustande absoluter Reinheit dargestellten, gut krystallisirbaren metawolframsauren Baryts ($BaO, 4\,WO_3 + 9\,aq$). Der Wassergehalt wurde im Mittel von 5 Versuchen zu 13,037 (Maximum 13,054, Minimum 13,010), gefunden. Der Baryt wurde mit grösster Vorsicht als schwefelsaures Salz und in der von demselben abfiltrirten Lösung die Wolframsäure durch Abdampfen und Glühen bestimmt. 4 Versuche lieferten im Mittel 12,464 BaO (Max. 12,494, Min. 12,446) und 74,481 WO_3 (Max. 74,491, Min. 74,465). Die Addition der Mittelzahlen ergibt 99,982 statt 100. — Leitet man das Aeq. des Wolframs lediglich aus der Wasserbestimmung ab, so erhält man 91,93, statt welcher Zahl man 92 setzen kann, — geht man nur von dem Barytgehalte aus, so ergibt sich dagegen (mit geringer Abrundung) 90,25, während sich bloss aus der Wolframsäurebestimmung 91 und aus dem Verhältnisse, in welchem Baryt und Wolframsäure stehen, 90,5 berechnet. Scheibler ist der Ansicht, dass die erste Grundlage die richtigste sei, indem wohl der schwefelsaure Baryt Spuren von Wolframsäure mit niederreisse und so die beiden andern Bestimmungen fehlerhaft mache. Er erklärt sich somit, übereinstimmend mit Schneider, Marchand, von Borch und Dumas, für die Zahl 92, verwirft die von Riche gefundene 87, stellt übrigens eine neue Untersuchung des Gegenstandes in Aussicht. — Bei obigen Berechnungen ist Ba = 68,6 angenommen.

Kleiner Spectralapparat zum Gebrauch in Laboratorien.

Von

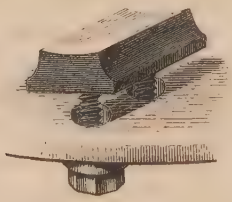
G. Kirchhoff und **R. Bunsen.**

Dieser Apparat beruht auf denselben Principien, wie der von uns in Pogg. Ann. Bd. 113 beschriebene [1]), ist aber einfacher und kleiner, und desshalb weniger kostbar. Seine Leistungsfähigkeit ist geringer, als die des grösseren, aber in gewöhnlichen Fällen ausreichend.

Derselbe ist in Fig. 13 im Maassstabe von ungefähr $^1/_5$ abgebildet. Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte A ist das Prisma, dessen

Fig. 13.

Fig. 14.



[1]) Vergl. diese Zeitschrift I. 49.

brechende Flächen Kreise von etwa 25 mm. Durchmesser sind, durch einen Bügel befestigt, der auf die obere Fläche des Prismas drückt und unten an die Eisenplatte angeschraubt ist. Auf derselben Platte sind auch die 3 Rohre B, C, D ein für alle Mal befestigt. Ein jedes Rohr ist an einen Metallklotz gelöthet, wie er in Fig. 14 in grösserem Maassstabe dargestellt ist. Dieser Klotz enthält die Muttern für 2 Schrauben, die durch weitere Oeffnungen der Eisenplatte hindurchgehen, und festgezogen sind, nachdem das Rohr seine richtige Stellung erhalten hat. Das Rohr B ist das Beobachtungsfernrohr; es hat eine etwa 6 malige Vergrösserung und ein Objectiv von 20 mm. Durchmesser; das Rohr C trägt den Spalt, der in ein Stanniolblättchen eingeschnitten ist, das Rohr D die photographirte Scale. Die Axen der Rohre B und D gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Axe von C geht auf die Mitte der andern Prismenfläche. Dabei ist dem Prisma ungefähr die Stellung gegeben, bei der die Ablenkung der Strahlen der Natriumflamme ein Minimum ist, und dem Fernrohr die Richtung, bei der die rothe und die violette Kaliumlinie etwa gleichweit von der Mitte des Gesichtsfeldes abstehen.

Es ist die Eisenplatte mit allem, was sie trägt, um ihre vertikale Axe drehbar; hat man der Flamme die ungefähr richtige Stellung zum Spalt gegeben, so dreht man die Platte, bis die Lichtstärke des Spectrums ihren grössten Werth hat.

Um fremdes Licht vom Fernrohr abzuhalten, deckt man ein schwarzes Tuch, welches mit 3 Ausschnitten für die 3 Rohre versehen ist, über diese und das Prisma.

Ueber die hüttenmännische Bestimmung des Kupfers in seinen Erzen.

Von

Dr. Fr. Mohr.

Ungeachtet wir eine grosse Zahl von Kupferbestimmungsmethoden besitzen, so gehört dennoch die Feststellung des Gehaltes an diesem Metall zu den am wenigsten sichern analytischen Arbeiten, und nicht selten wird sie zum Gegenstande des Streites zwischen den Gruben- und Hüttenbesitzern. Es vereinigen sich aber auch viele Umstände, um diese

Analyse zu einer schwierigen zu machen. Erstlich die sehr mühsame und unangenehme Aufschliessung der geschwefelten Erze, welche die Mehrzahl der Fälle ausmachen; sodann die Unsicherheit der Enderscheinung bei den maassanalytischen Methoden; und endlich die nothwendige vorherige Abscheidung einer Anzahl anderer Metalle, welche störend auf die Bestimmung des Kupfers einwirken.

Je nach der Natur und Zahl der begleitenden Metalle müssen die Vorbereitungsarbeiten verschieden sein; und ebenso müssen je nach der Wahl der Bestimmungsmethode die Auflösungsarbeiten verschieden sein, weil bei einigen Methoden z. B. die Gegenwart der Salpetersäure hinderlich ist, bei anderen aber nicht.

Versucht man bei einem und demselben Erze (Kupferkies) die verschiedenen Aufschliessungs- und Bestimmungsmethoden, so schwankt man lange im Urtheil hin und her, ehe man sich für eine bestimmte Methode mit Entschiedenheit aussprechen kann. Zur Begründung eines solchen Entschlusses müssen alle Umstände in Erwägung gezogen werden, welche Sicherheit und Leichtigkeit der Bestimmung bedingen, und aus diesem Grunde die einzelnen Methoden einer eingehenden Erörterung unterworfen werden. Es handelt sich darum, eine für den Hüttenmann möglichst leichte und zugleich sichere Bestimmung auszufinden. Es kann angenommen werden, dass in allen Fällen zugleich mit dem Kupfer Eisen vorhanden ist, auf dessen Abscheidung oder Unschädlichmachung Bedacht genommen werden muss.

1. Pelouze's Methode.

Die vielfach noch angewendete Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Schwefelnatrium aus der ammoniakalischen Lösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe endigt mit einer sehr undeutlichen Erscheinung. Die zuletzt sehr schwache blaue Farbe der Lösung wird von der geringsten Menge noch schwebenden Schwefelkupfers ganz ausgelöscht. Die Resultate sind je nach der Höhe der Temperatur, die man nicht ganz in seiner Gewalt hat, verschieden; die bereits verschwundene blaue Farbe tritt häufig noch einmal ein, und eine schon entfärbte Flüssigkeit gibt mit Schwefelnatrium oft noch braune Fällung durch die Bildung eines farblosen Kupferoxydulsalzes. Zudem setzt die Methode eine vollständige Abscheidung des Eisens und aller fremden Metalle voraus, da alle ohne Ausnahme durch Schwefelnatrium gefällt werden. Die gewöhnlich ausgeführte Scheidung des Eisenoxydes durch Ammoniak ist durchaus ungenügend, weil je nach der Menge des vorhandenen Eisenoxydes auch die Menge des zurückgehaltenen Kupferoxydes ungleich ist, und der Verlust an Kupfer bei einmaliger Fällung bis zu 3 und

4 Proc. steigen kann. Ein Theil dieser Vorwürfe trifft auch die kalte Fällung mit Schwefelnatrium und Betupfen eines Tropfens einer alkalischen Bleilösung. Die Enderscheinung ist nicht deutlich genug.

2. Die Ausscheidung des Kupfers als Oxydul aus einer alkalischen weinsauren Lösung durch Traubenzucker gibt erfahrungsmässig keine ganz gleichbleibenden Resultate. Die Farbe des Kupferoxyduls ist ungleich, oft hellroth, oft dunkelbraun. Wiederholt man dieselbe Bestimmung mit vollkommen gleich grossen Mengen Kupfer aber ungleichen Mengen Aetzkali oder Traubenzucker, so bekommt man nicht vollkommen dieselben Zahlen des Chamäleons, wie es bei diesem scharfen Reagens doch eintreten müsste.

3. Die Bestimmung des Kupfers durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron verlangt eine ziemlich concentrirte Flüssigkeit, die man bei der unvermeidlichen Auswaschung nicht anders als durch Eindampfen erhalten kann. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so zeigt sich ein Nachbläuen, welches jede Sicherheit in Beendigung der Analyse wegnimmt. Auch muss das Eisenoxyd vollkommen ausgeschieden sein, da es selbst auf Jodkalium zersetzend wirkt.

Betrachten wir die unvermeidlich vorkommende Abscheidung des Eisens, so ist auch hierin ein Moment für die Auswahl der Methode gegeben.

Die auf den Hütten übliche Trennung der beiden Metalle durch Ammoniak ist schon als ungenügend bezeichnet worden. Sie ist in der That höchst fehlerhaft, wenn grosse Mengen Eisenoxyd abzuscheiden sind. Der Fehler ist eine Function des Eisenoxydes gegen den Kupfergehalt und desshalb wechselnd mit demselben. Gewöhnlich kann man durch nochmaliges Auflösen des Eisenoxydes und eine zweite Fällung das Kupferoxyd ganz abscheiden; allein bei einem grossen Eisengehalt, wie im Kupferkies, ist auch nach der zweiten Fällung noch Kupfer im Eisenoxyd enthalten, was man durch eine dritte Auflösung und Fällung findet, die noch ein blau gefärbtes Filtrat liefert. Natürlich erhält man bei einem solchen Verfahren so viele Waschflüssigkeiten, und hat so viele Mühe des Auswaschens, dass von diesem Verfahren ganz abzusehen ist.

Eine andere beliebte Scheidungsmethode des Eisenoxyds ist die durch Kochen aus einer nahe gesättigten essigsauren Auflösung. Hierbei ereignet es sich sehr leicht, dass kleine Mengen Eisenoxyd in Lösung bleiben, was man an der filtrirten Flüssigkeit leicht erkennt. Ist aber die Filtration ohne vollständige Scheidung des Eisens einmal begonnen, so ist es sehr umständlich die Arbeit wieder in Ordnung zu

bringen, da man erst das Filtrum auswaschen muss, ehe man weiter gehen kann. Die Abscheidung des Eisens durch kohlensauren Kalk oder Baryt in der Kälte dauert sehr lange Zeit, gibt grosse lockere Niederschläge, und damit auch grosse Waschflüssigkeiten.

Endlich ist die Trennung des Kupfers von Eisen durch Schwefelwasserstoff wohl möglich, aber aus sehr vielen Gründen zu unsern Zwecken nicht brauchbar. Das gefällte Schwefelkupfer muss mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden, und dann hat man erst einen Körper in den Händen, mit dem man von Neuem anfangen muss, um ihn zu bestimmen, und wobei das Anhaften an das Filtrum nicht der kleinste Uebelstand ist.

Aus allen diesen Gründen wäre eine Methode vorzuziehen, bei der die Abscheidung des Eisenoxydes überflüssig wäre, da sie an sich nicht leicht ist, und als eine fernere Operation Verluste veranlassen kann, und damit wären wir zugleich genöthigt, auf die maassanalytische Bestimmung zu verzichten.

Nach vielfachem Hin- und Herprobiren hat sich die folgende Methode als sehr leicht ausführbar und zu sehr sichern Resultaten führend, empfohlen. Es ist bei der Aufschliessung sogleich auf ein Verfahren Rücksicht genommen, wodurch alle schädlichen Metalle beseitigt werden, ohne dass man nöthig hätte, auf ihre Gegenwart eine Untersuchung hinzurichten.

1. Oxydische Erze. Dazu gehören das Kupferoxyd, das Oxydul, der Malachit, das phosphorsaure Kupferoxyd.

Man wäge das feine Erzpulver in nicht kleinerer Menge als 5 Grm. ab, und bei armen Erzen zu 10 Grm., bringe diess Pulver in eine kleine Porzellanschale von 100 mm. ($3\frac{3}{4}$ bis 4 Zoll) Durchmesser, setze dazu etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure und bringe das Schälchen sogleich, mit einem grossen Uhrglase oder Kolbenboden bedeckt, auf eine Flamme und lasse die Flüssigkeit kochen. Anfangs spritzt dieselbe, namentlich bei Malachit, zuletzt aber spült sich das aufgelegte Glas ganz rein. Sobald die Masse beinahe trocken geworden ist und nicht mehr spritzt, hebe man das Glas auf, und verstärke die Flamme. Erst bei einer hohen Temperatur entweicht Schwefelsäurehydrat und wasserleere Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd, und man verstärkt die Flamme so weit, bis das Rauchen aufhört. Man schiebt die Schale von der Flamme und lässt erkalten. Dieser Aufschliessungsmethode liegen folgende Gründe unter.

Die Anwendung der Schwefelsäure hat den Zweck, das Kupfer in ein bei starker Hitze nicht zersetzbares Salz, schwefelsaures Kupferoxyd,

dagegen das Eisen in ein fast ganz unlösliches Salz, schwefelsaures Eisenoxyd, zu verwandeln. Ferner bildet sie mit etwa vorhandenem Blei schwefelsaures Bleioxyd, welches nach starkem Erhitzen ganz unlöslich ist. Die zugleich zugesetzte Salpetersäure bezweckt, das Eisen, und bei Rothkupfererz auch das Kupfer in Oxyd zu verwandeln, wodurch das Eisen mit der Schwefelsäure ein unlösliches, das Kupfer ein lösliches Salz bildet, und ausserdem Antimon und Zinn vollständig unlöslich zu machen.

Nachdem die Schale erkaltet ist, gibt man destillirtes Wasser zu, und bewirkt die Lösung unter Kochen. Die Flüssigkeit bringt man auf ein kleines Filtrum und lässt in eine kleine Platinschale ablaufen. Man süsst mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat enthält alles Kupfer und eine kleine Menge schwefelsaures Eisenoxyd. Die Platinschale mit ihrem Inhalt erwärmt man unter Zusatz von etwas Salzsäure auf einer kleinen Flamme und gibt kleine Stückchen von reinem Zink hinzu. Zunächst verwandelt sich das Eisenoxydsalz in Oxydulsalz und zugleich schlägt sich rein rosenrothes Kupfer auf die Platinschale und an das Zink nieder. Durch die Wärme wird diese Zersetzung sehr begünstigt, und in kurzer Zeit ist alles Kupfer theils fest an die Schale, theils in festen schwammartigen Massen in der Schale niedergeschlagen. Diesen Punkt muss man durch eine sichere Probe feststellen. Man giesst eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser in eine Porzellanschale, setzt etwas Salzsäure zu, und nimmt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der über dem Kupfer stehenden Flüssigkeit in das Schwefelwasserstoffwasser hinüber. Wenn nicht mehr die geringste Färbung statt findet, ist alles Kupfer gefällt. Sobald sich eine schwache, selbst vorübergehende, braune Färbung zeigt, setzt man die Einwirkung des Zinkes fort. Es kommt nun auch darauf an, dass alles Zink vollständig gelöst oder wenigstens aus dem Kupfer entfernt sei. Wenn bei Zusatz von frischer Salzsäure keine Wasserstoffblasen mehr erscheinen, ist das Zink gelöst. Wenn das Zink bei vollständiger Fällung des Kupfers noch nicht ganz gelöst ist, kann man es auch mechanisch entfernen. Man hebt es mit einer Pincette aus dem Kupfer heraus, fasst es zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, dreht es damit um, während man destillirtes Wasser darüber spritzt. Es werden so die kleinsten Stückchen Kupfer losgelöst und in die Schale zurückgebracht. Wenn bei der vollständigen Fällung des Kupfers die Säure beinahe gesättigt worden ist, so kann sich metallisches Zink auf das Kupfer niedergeschlagen haben. Um diess zu entfernen giesst man die erste Flüssigkeit von schwefelsaurem Zink und Eisenoxydul sorgfältig von dem

Kupfer ab, gibt dann bereit gehaltenes heisses destillirtes Wasser und etwas Salzsäure hinzu. Es löst sich dann das Zink, und das Kupfer nimmt eine rein rosenrothe Farbe, wie galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, an. Nun beginnt das Auswaschen mit bereits kochend gemachtem destillirten Wasser. Es ist wesentlich, dass das metallische Kupfer nicht die Luft berühre, so lange freie Säure in der Flüssigkeit ist. Man macht also die Operationen des Abwaschens der Säure rasch hinter einander ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten sammelt man in einem Becherglase für den Fall, dass kleine Kupferstäubchen mit abgeflossen wären, die man dann nach nochmaligem Abgiessen der Waschflüssigkeit in die Platinschale zurückbringt. Wenn alle Säure abgewaschen ist, was man durch blaues Lackmuspapier sehr scharf erkennt, so giesst man das letztemal möglichst vollständig ab und stellt die Platinschale auf ein bereits in's Kochen gebrachtes Wasserbad. Die richtige Austrocknung ist eine sehr wichtige Operation, die den letzten Theil der ganzen Analyse bis zur Wägung ausmacht. Man bringt die scheinbar trockene Schale auf die vorher im Gleichgewicht befindliche Wage und macht eine vorläufige Wägung; dann bringt man die Schale noch 3 bis 4 Minuten auf das Wasserbad zurück, und darauf wieder auf die Wage. So lange sich noch eine Gewichtsabnahme zeigt, fährt man damit fort, bis zwei hintereinander geschehene Wägungen dieselbe Zahl zeigen. Man lässt nun unter der Chlorcalciumglocke erkalten und wägt schliesslich aus. Das erhaltene Gewicht gibt das metallische Kupfer ganz rein und ohne eine Correction. Hat man 5 Grm. Erz genommen, so gibt diess Gewicht, mit 20 multiplicirt, die Procente an Kupfer.

Von den etwa noch möglichen Beimengungen fremder Stoffe zum Erz sind ganz unschädlich das Zink, das Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, ebenso Kalk, Bittererde, weil sie durch metallisches Zink nicht gefällt werden; Blei, Antimon und Zinn werden durch die Aufschliessungsarbeit beseitigt, ohne dass man von ihrer Gegenwart Kenntniss hat. Die rein rosenrothe Farbe des gefällten Kupfers zeigt, dass man den gesuchten Körper rein in Händen habe, und die fehlende Reaction auf Kupfer in den Waschwassern zeigt, dass man die ganze Menge habe. Dass in dem ausgezogenen Erzreste durch Säuren keine neue Menge Kupfer herausgezogen werden könne, kann man leicht durch einen Versuch feststellen und die eigentliche Fällung und Bestimmung des Kupfers sollte nicht eher beginnen, bis man diese Gewissheit hat.

2. Geschwefelte Erze, gemischte Hüttenproducte, Rohstein etc. Die Aufschliessung und Bestimmung geschieht im Allgemeinen wie bei den oxydischen Erzen, nur dass man wegen der schwierigen

Aufschliessbarkeit der geschwefelten Erze eine grössere Sorgfalt und Umsicht anwenden muss. Zunächst muss die Pulverung auf das allerfeinste geschehen, so lange man noch glänzende Flitterchen in dem Erzpulver erkennen kann. Man kann hierin nicht zu viel thun. Die anzuwendende Menge ist wieder 5 Grm. und man bringt sie in derselben Porzellanschale mit Schwefelsäure, Wasser und einer grösseren Menge Salpetersäure zusammen. Man lässt die Einwirkung unter gelinder Wärme vor sich gehen, ebenfalls in der bedeckten Schale, wobei ein reichliches Spritzen und Abfliessen von dem Uhrglase statt findet. Es scheidet sich eine grosse Menge Schwefel ab, der sich vereinigt und unangegriffenes Erzpulver einschliesst. Durch stärkere Wärme bewirkt man das Eintrocknen der Flüssigkeit, hebt zuletzt das Uhrglas ab, und verstärkt die Hitze bis zum Verbrennen des Schwefels und zum Verflüchtigen der freien Säure. Nach dem ersten Erkalten gibt man eine neue Portion Salpetersäure und sehr wenig Schwefelsäure hinzu, und erkennt bald an den rothen Dämpfen, dass noch unaufgeschlossenes Erzpulver vorhanden ist. Man erhitzt wieder zur Trockne und zum Verbrennen des Schwefels und lässt zum zweitenmale erkalten, dann setzt man nochmals Salpetersäure hinzu, zum Feuchtmachen der Masse und brennt zum drittenmale ab. Hiermit ist eine vollständige Aufschliessung bei gehörig feiner Pulverung des Erzes jedesmal gegeben. Diese drei Operationen sind bei reichhaltigen Kupferkiesen ganz unvermeidlich. Sie dauern kürzere Zeit, als wenn man in einer Operation sämmtlichen Schwefel durch Salpetersäure oxydiren will, wegen der sehr kleinen Menge der anzuwendenden Säure. Man kann diese Mengen nicht nach Gewicht angeben, wegen der sehr ungleichen Reichhaltigkeit der Erze. Es ist selbstverständlich, dass man bei reichen Erzen mit wenig Gangart mehr Säure als bei armen anwende. In der bei unzersetztem Erzpulver sich wiederholenden Entwicklung rother Dämpfe hat man ein Zeichen, dass die Aufschliessung noch nicht beendigt sei. Das Eindampfen zur Trockenheit und Erhitzen in offener Schale hat hier noch den Zweck, den ausgeschiedenen Schwefel abzubrennen, wodurch die eingeschlossenen Erzreste gewöhnlich in's Glühen kommen und sich oxydiren. Zugleich wird aber auch dadurch die Salpetersäure zerstört oder verflüchtigt, welche die Fällung des Kupfers durch Zink lange verhindern würde, bis sie selbst durch das Zink zerstört wäre.

Die übrigen Operationen der Auslaugung, Fällung und Wägung des Kupfers sind genau, wie bei den oxydischen Erzen beschrieben wurde.

Für den Vorzug der empfohlenen Methode gegen alle übrigen sprechen hauptsächlich folgende zwei Gründe:

1. Dass man alle Kupfererze ohne eine vorläufige Untersuchung ihrer Zusammensetzung nach derselben Methode aufschliessen kann.
2. Dass alle vom Kupfer schwierig trennbaren Metalle, welche vorkommen können, entweder durch den Gang der Vorbereitung entfernt werden (Blei, Zinn, Antimon), oder dass sie auf das Resultat keinen Einfluss haben (Zink, Eisen, Kobalt, Nickel).

Neue Methode der Kohlensäurebestimmung.

Von

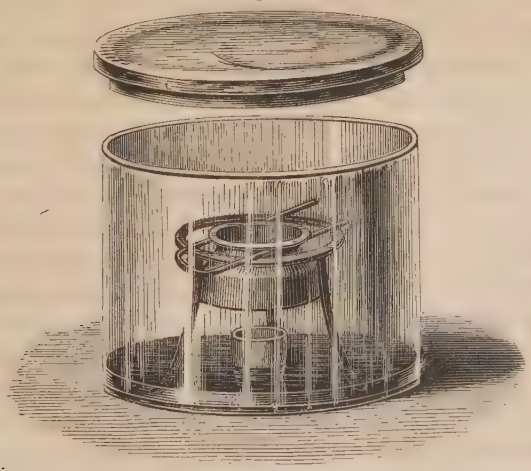
Professor **Alexander Müller.**

(Aus: Kgl. Vetensk. Aks. Förhandlingar 1861, Januarheft.)

Vom Verfasser mitgetheilt.

Bei meinen agrikultur-chemischen Untersuchungen bedurfte ich einer Methode, kleine Mengen Kohlensäure in Gemengen zu bestimmen, welche entweder leicht flüchtige Stoffe enthalten oder zur Entstehung solcher bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden Veranlassung geben. Eine derartige Methode glaube ich in folgender Combination mehrer einfacher Reactionen gefunden zu haben. Die in einem Carbonat befindliche Kohlensäure wird in einem verschlossenen Apparat durch Zusatz einer starken Säure in Freiheit gesetzt und darauf durch eine Barytlösung absorbirt; aus der Menge des ausgefällten Barytes ergibt sich die Menge der Kohlensäure. In Anwendung dieses Princips auf die Analyse der Ackererden bediene ich mich als Apparate:

Fig. 15.



1) einer flachen Glasbüchse von ungefähr 100 Millimeter Höhe und Durchmesser, mit ein- oder aufgeschliffenem Deckel, siehe Fig. 15;
2) eines leichten Tintenfässchens mit oben abgeschliffenem Rand; mittelst einer über den Hals geschobenen Gabel wird es von einem Dreifuss aus Glas oder Platin in angemessener Höhe über dem Boden der Glasbüchse getragen; es fasst ungefähr 40 CC.;
3) eines kleinen Porzellantiegels von ungefähr 15 CC. Inhalt.

Als Reagentien dienen:

1) eine starke nicht flüchtige Säure, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Milchsäure u. s. w., zur Zerlegung des Carbonates;
2) eine titrirte Barytlösung, dargestellt durch Vermischung von Chlorbariumlösung mit Natronlauge; der Gehalt wird durch Alkalimetrie ermittelt und auf 100 Grm., nicht 100 CC., berechnet;
3) eine titrirte Lösung von Salpetersäure.

Zur Ausführung der Analyse bringt man die abgewogene Erdprobe auf den Boden der Glasbüchse und übergiesst sie mit Wasser (15 bis 20 CC.); daneben stellt man den mit einer überschüssigen Menge Säure gefüllten Porzellantiegel. Dann befestigt man das mit einer genau gewogenen Menge Barytlösung versehene Tintengläschen auf seinen Dreifuss, verschliesst mit Hülfe von aufgestrichenem Talg die Glasbüchse und vermischt, nachdem man sich von deren gutem Schluss überzeugt hat, durch vorsichtiges Schwenken die Säure mit der Erdprobe.

Den Verlauf der Kohlensäureentwicklung verfolgt man nach dem Aussehen der Barytlösung; wenn diese nicht mehr mit einer neuen Haut sich bedeckt, nachdem die alte durch Schwenken zum Sinken gebracht worden ist, darf die Reaction als beendet betrachtet werden. Eine Zeit von 2 Tagen ist mehr als ausreichend für die Entwicklung, Aushauchung und Absorption der Kohlensäure.

Man bestimmt nun durch Wägen des mit einer Glasplatte bedeckten Tintengläschens das Gewicht der Barytflüssigkeit, saugt mittelst eines Hebers und einer Aspiratorflasche soviel als möglich von der klaren Lösung in ein tarirtes, mit titrirter Salpetersäure zu einem gewissen Gewicht versehenes Fläschchen und bestimmt darauf durch dessen Wägung die Menge der hinzugekommenen Barytlösung. Durch schliessliche Titrirung der Salpetersäure erfährt man den alkalimetrischen Werth der hinzugebrachten Barytlösung.

Die Berechnung gestaltet sich, wie folgt:

Wenn w = Gewichtsmenge der absorbirten Kohlensäure,
a = „ des Baryts vor der Absorption,

Wenn c = Gewichtsmenge des titr. Theils der Barytlösung nach der Absorption,
b = „ des Baryts in c,
d = „ der gesammten Barytlösung + ausgefälltem Barytcarbonat und

$$G = \frac{BaO}{CO_2} = 3{,}477, \text{ so ist}$$

$$w = \frac{ac - bd}{G(c - b) - b} = \frac{ac - bd}{3{,}477(c - b) - b}.$$

Es kann einfacher erscheinen, zur Absorption der Kohlensäure ein bestimmtes Volum Barytlösung anzuwenden statt eines bestimmten Gewichtes, doch ist das unthunlich, weil die Gewichtsmenge der Barytlösung während der Absorption variirt, theils zufolge der verschiedenen Anziehungskraft der verschiedenen Flüssigkeiten für Wasserdampf, theils zufolge der Wärmevariationen im Apparat. Ebenso möchte man es für leichter halten, nach der Absorption einen Theil der Barytlösung abzufiltriren als abzusaugen, allein dem widersetzt sich die Anziehungskraft des Filtrirpapiers, welche einen bedeutenden Theil Baryt ausfällt [1]).

Die hier mitgetheilte Methode setzt bei dem Gebrauch eine grössere Geschicklichkeit voraus als die bisher gewöhnlichen, gibt jedoch, nach den von meinem Assistenten Herrn Dr. Eisenstuck ausgeführten zahlreichen Analysen, sehr befriedigende Resultate, worüber Näheres in einem landwirthschaftlichen Blatt mitgetheilt werden soll.

Die Methode eignet sich auch für Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, bei Gährungsversuchen u. s. w. Bei Untersuchung von Substanzen, welche auf Zusatz einer starken Säure neben Kohlensäure eine andere flüchtige Säure entwickeln, z. B. Salzsäure, tritt die Modification ein, dass man den Barytgehalt der Lösungen vor und nach der Absorption dem Gewicht nach durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmt.

Die wegen des Kohlensäuregehaltes der mit eingeschlossenen atmosphärischen Luft nothwendigen Correktionen sind nach dem Mittelgehalt der Luft auszuführen; wo grosse Genauigkeit erheischt wird, bedient man sich am liebsten eines mit Tubulaturen versehenen Apparates, den man vor Beginn der Reaction entweder durch eine Kalikugel von Kohlensäure befreit oder mit kohlensäurefreier Luft füllt.

---

[1]) Die Beobachtung der bedeutenden Absorptionskraft, welche das Filtrirpapier auf Barythydratlösung ausübt, lässt mich fürchten, dass ich dieser Reaction bei meinen Untersuchungen «über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure» nicht vollständig Rechnung getragen habe; eine Controlirung ist mir indess noch nicht möglich gewesen.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde.

Von

Dr. G. Kerner.

Die meisten Pharmacopoeen und chemischen Lehrbücher schreiben zur Prüfung des käuflichen Chininsulphats auf Cinchonin und Chinidin die allgemein bekannte «Aetherprobe» vor. Dieselbe besteht darin, dass man 6 Gran des zu prüfenden Präparats in einem verschliessbaren Reagensrohre mit 60—70 Tropfen (= 2 CC.) Aether übergiesst, hierauf 6 Tropfen offic. Ammoniakliquor zufügt und tüchtig umschüttelt. Die Mischung trennt sich in eine klare wässrige und eine ätherische Flüssigkeitsschichte, wovon die obere, weder sogleich, noch nach einigen Stunden ein pulveriges oder krystallinisches Product ausscheiden darf. In weitaus den meisten Fällen genügt diese Prüfungsmethode vollkommen, indem sie die geringsten Verunreinigungen mit Cinchonin sicher, vom gewöhnlichen Chinidin noch $1\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Proc. deutlich, oder, wenn man einen mit Chinidin gesättigten Aether verwendet, selbst noch geringere Mengen des letzteren Alkaloïds anzeigt. Es haben mir jedoch neuere Erfahrungen bewiesen, dass der Aether nicht unbedingt als sicheres Trennungsmittel für die Chinabasen empfohlen werden kann. Schon bei der Aetherprobe selbst kommen Erscheinungen vor, welche die Beobachtung der Reaction unsicher machen; die ätherische Flüssigkeitsschichte gesteht nämlich öfters unter noch nicht genau ermittelten Bedingungen zu einer opodeldocartigen Gallerte, die zuweilen vollkommen hell und durchsichtig bleibt, manchmal aber auch von eingeschlossenen Luftschichten netzartig durchzogen ist, wodurch sie ein fast krystallinisches Ansehen erhält, und zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Jedenfalls ist es im letzteren Falle schwierig zu entscheiden, ob sich aus der ätherischen Lösung Chinidinkrystalle abgesetzt haben, oder nicht. Als Bedingung des in Rede stehenden Gelatinirens ist wahrscheinlich die Bildung einer in Aether unlöslichen Doppelverbindung des Chininsalzes mit dem entstehenden Ammoniaksalze anzusehen, indem in der Gallerte fast immer Schwefelsäure und gebundenes Ammon nachzuweisen sind, welche bei richtigem Verlauf der Probe in der ätherischen Lösung fehlen. — Der Hauptgrund, warum die Aetherprobe nicht durchgehends stichhaltig ist, liegt jedoch weniger in dieser meist zufälligen Erschei-

nung, als in dem Umstande, dass es China-Alkaloïde gibt, die, obschon dem gewöhnlichen Chinidin isomer und theilweise auch isomorph, manche ganz abweichende chemische Eigenschaften und darunter namentlich eine sehr verschiedene (weit grössere) Löslichkeit in Aether zeigen. Ich stellte Versuche mit den schwefelsauren Salzen solcher in Aether leichter löslichen chinidinartigen Basen an und fand, dass sich hiervon 10 bis 20 Proc. und noch mehr unter ein reines Chininsulphat mischen lassen, ohne dass diess im Gemenge durch die Aetherprobe entdeckt werden kann. Es liegt daher die Befürchtung nahe, dass sich Fabrikanten oder Droguisten diese Eigenschaft der neuen Alkaloïde unter Umständen zu Nutze machen könnten, um ein mit solchen, bis jetzt minderwerthigen, Präparaten vermischtes schwefelsaures Chinin unter dem Schutze der Aetherprobe in den Handel zu bringen. Obschon sich nun eine weitgehende Verfälschung, wenn sie einmal erkannt worden, auch auf anderen Wegen (z. B. durch Behandlung der aus dem gemischten Sulphat gefällten Alkaloïde mit Weingeist von 20° B.) constatiren liesse, so bleibt es doch immer sehr schwierig, ja fast unmöglich, kleinere unfreiwillige Verfälschungen (Verunreinigungen) mit diesen Basen qualitativ nachzuweisen. — Ich stellte mir darum die Aufgabe, eine leicht zu handhabende und exacte Chininprobe ausfindig zu machen, nach welcher sich auch sehr kleine Mengen der besagten neuen Basen entdecken lassen.

Bevor ich jedoch zur Besprechung der hierauf bezüglichen Versuche übergehe, schicke ich eine möglichst kurz gefasste Charakteristik der China-Alkaloïde überhaupt voraus, was mir bei der Begriffsverwirrung, die in Betreff ihrer Nomenclatur unter deutschen und fremden Chemikern herrscht, zur klaren Erläuterung des Folgenden nothwendig erscheint. Wer Gelegenheit hat, sich mit der Chemie der Chinabasen näher zu beschäftigen, wird wohl längst beobachtet haben, dass sich dieselben nicht mehr unter der bisher üblichen Reihe, Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, zusammenfassen lassen, sondern man häufig Modificationen dieser Hauptbasen in den Chinarinden antrifft, die in manchen Eigenschaften wesentlich von ihnen abweichen. Ich glaube jedoch, dass sich sämmtliche hierher gehörigen organischen Basen (bekannte und neu hinzukommende) vor der Hand in 2 genau unterschiedene Gruppen einreihen lassen, bis die Wissenschaft einmal dahin gelangt ist, der wahren Constitution dieser Körper auf den Grund zu kommen. Es umfasst:

Die I. Gruppe:

Das Chinin und seine Isomeren mit der Formel:

$$C_{40} H_{24} N_2 O_4 + xHO.$$

Die II. Gruppe:

Das Cinchonin und seine Isomeren mit der Formel:

$$C_{40} H_{24} N_2 O_2.$$

Wir sehen bei dieser Classification ab von obsoleteren Basen, deren Untersuchung entweder ganz abweichende Formeln (also keine nähere Beziehung zu den Alkaloïden der Gruppe I. und II.) ergeben hat, oder deren Abstammung von Cinchoneen zweifelhaft ist (Aricin, Paricin, Cinchovatin, Pitoyin, Blanchinin, die Gruner'schen Basen etc.).

I. Gruppe. **Die Lösungen der Salze ihrer Basen geben alle die bekannte Reaction mit Chlorwasser und Ammon (Dalleochin). — Die reinen Alkaloïde bilden Hydrate, die leicht verwittern.**

1) Chinin (krystallisirende Salze bildendes). — Rein gewöhnlich amorph, — bildet aber auch 2 Hydrate (mit 2 und 6 Acq. HO). — Es wird ausser durch viele Merkmale in seinen Verbindungen mit anorganischen und organischen Säuren, hauptsächlich dadurch charakterisirt, dass es von allen Chinabasen allein im Stande ist, ein krystallisirbares Substitutionsprodukt mit Jod (den interessanten Herapathit) einzugehen. — Mit Hülfe des Mikroskops lässt sich durch die Herapath'sche Reaction auch ersehen, ob ein käufliches Chinapräparat neben Chinin noch Spuren von andern Alkaloïden oder krystallisirbaren Extractivstoffen (Salicin, Phlorrhidzin) enthält; doch erfordert diese Prüfung grosse Uebung.

2) Chinoïdin — amorphe Modification des Chinins, zu dem es wahrscheinlich in ähnlichen Beziehungen steht, wie der Traubenzucker zum Rohrzucker. — Es muss stets Chinicin enthalten, wenn es mit dem von Pasteur so bezeichneten Zersetzungsproduct des Chinins durch Schwefelsäure seine Richtigkeit hat.

3) Gewöhnliches Chinidin (α Chinidin). Das im Handel (wenigstens früher) am häufigsten vorkommende schwefelsaure Chinidin ist das Sulphat des α Chinidins. Es zeigt eine sehr verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser — von $^1/_{800}$—$^1/_{180}$ (doch selten eine bedeutendere). — Das reine Alkaloïd krystallisirt aus Weingeist in grossen, kurzen, nur langsam verwitternden, gewöhnlich gerade abgestumpften Prismen. — Es löst sich nur spurenweise in lauwarmem Aether und wird aus der Lösung nach kurzem Stehen wieder krystallinisch ausgeschieden; seine Gegenwart im schwefelsauren Chinin wird daher durch die Aetherprobe leicht verrathen. — Viele seiner Salze zeigen den correspondirenden Chininsalzen gegenüber auffallende Verschiedenheiten in Form und Löslichkeitsverhältnissen.

4) β Chinidin. Krystallisirt aus Weingeist constant in sehr rasch verwitternden feinen Nädelchen und löst sich weit leichter in Aether als das vorhergehende Alkaloïd. Sein schwefelsaures Salz (spröde, nicht wollige, Nädelchen), dessen Löslichkeit stets bedeutender, als die von α Chinidinsulphat ($^1/_{110}$—$^1/_{98}$), hat die charakteristische Eigenschaft, dass mässig concentrirte Jodkaliumsolution ($^1/_4$) in seiner kalt gesättigten wässerigen Lösung pulverförmige Niederschläge hervorbringt, während dieses Reagens in kalt gesättigten wässerigen Lösungen der schwefelsauren Salze aller übrigen Chinabasen — ausgenommen in der des schwefelsauren Chinins — ölig-harzige Ausscheidungen bewirkt. Die übrigen Salze des β Chinidins stehen denen des Chinins theilweise näher, als die des α Chinidins.

5) γ Chinidin. Löst sich noch weit leichter in Aether als das β Chinidin; die Löslichkeit seines schwefelsauren Salzes fällt ziemlich mit der des α Chinidinsulphats zusammen. Dasselbe ist nach seinem Aussehen und spec. Gewicht nicht von dem reinen Chininsulphat zu unterscheiden und verhält sich in kalt gesättigter wässeriger Solution zu Jodkalium, wie die übrigen Chinaalkaloïdsulphate ausser β Chinidinsulphat.

(Die Alkaloïde 3, 4 und 5 der I. Gruppe lösen sich nur sehr spärlich in Alkohol von 20° B.).

II. Gruppe. Die Lösungen der Salze dieser Basengruppe zeigen auf Zusatz von Chlorwasser und Ammon keine Farbenveränderung. — Die reinen Alkaloïde bilden keine Hydrate, dagegen schöne **wasserfreie** Krystalle und lösen sich in Aether nicht, oder jedenfalls weit weniger als das α Chinidin, ebenso wenig in Weingeist von 20° B.

1) Cinchonin. Dasselbe ist bekanntlich durch Form und Eigenschaften fast sämmtlicher seiner Salze von den übrigen Chinabasen leicht zu unterscheiden. Sein Bisulphat ist die einzige China-Alkaloïdenverbindung, welcher deutlicher Dichroïsmus zukömmt.

2) Cinchonidin (gewöhnliches) krystallisirt aus Weingeist in harten Prismen von auffallendem Glasglanz. Seine Salze sind im Allgemeinen schlechter krystallisirbar, als die der Basen der ersten Gruppe und des Cinchonins, dagegen geht es mit Chlorwasserstoffsäure eine sehr charakteristische Verbindung ein. Dieselbe krystallisirt constant in fast regelmässigen derben Rhomboïdal-Octaëdern (wie das salpetersaure Chinin), während alle übrigen chlorwasserstoffsauren Salze der Chinabasen lange prismatische Nadeln (oft asbestartige Fasern-

bündel) darstellen. — Sättigt man Cinchonidin mit Schwefelsäure und verhältnissmässig wenig Wasser, so gesteht die Auflösung nach dem Erkalten und einigem Stehen gewöhnlich käsig-gallertartig, wesshalb das Cinchonidinsulphat auch häufig in zusammenhängenden, der käuflichen kohlensauren Magnesia ähnlichen Stücken in den Handel gebracht wird. — Die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser von 15° C. liegt zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{95}$.

3) Aehnlich wie bei den Basen der I. Gruppe scheinen auch Modificationen des Cinchonidins zu existiren, die sich als besondere Isomerien des Cinchonins charakterisiren liessen. So erhielt ich vor Kurzem aus einem pulverförmigen (aus Frankreich unter der Bezeichnung «Sulphate de Quinidine» in den Handel gebrachten) Cinchonidinsulphat (Löslichkeit in Wasser von 15° C. = $^1/_{108}$) ein in glänzenden Blättchen oder kleinen glänzenden Nädelchen krystallisirendes Alkaloïd, das mit Chlorwasserstoffsäure constant lange, harte rhombische Prismen und keine Rhomben-Octaëder lieferte.

Bei der Aufsuchung einer qualitativen Chininprobe suchte ich nun zunächst das bei β Chinidin beschriebene eigenthümliche Verhalten von Jodkaliumlösung zu den kalt gesättigten Sulphatlösungen der Alkaloïde zu verwerthen und fand auch, dass sich durch dieses Reagens eine Verunreinigung des schwefelsauren Chinins mit Chinidin (namentlich dem β Chinidin) noch bis zu 0,3 Proc. scharf nachweisen lässt. Allein es wurde mir klar, dass sich eine auf diese Reaction gegründete Prüfungsart nicht als Handelsprobe empfehlen lässt, weil die dabei zu beachtenden Cautelen schwierig einzuhalten sind, und darum leicht Täuschungen vorkommen könnten. Die Löslichkeitsgrenze des jodwasserstoffsauren und schwefelsauren Chinins in kaltem Wasser fällt nämlich sehr nahe zusammen und ist es daher möglich, dass selbst die kalt gesättigte wässerige Sulphatlösung eines vollkommen reinen Chinins von Jodkaliumlösung schwach getrübt wird, wenn die Letztere ein wenig zu concentrirt ist, oder die Eine oder Andere der Lösungen eine etwas verschiedene oder niedrigere Temperatur als 15° C. hat. Ausserdem ist das Jodkalium des Handels fast nie absolut frei von kohlensaurem Kali oder Aetzkali, was die Probe für diejenigen unbequem macht, die sich das vollkommen neutrale Reagens erst darstellen müssen. Enthält ein Chininsulphat zufällig Spuren von freier Schwefelsäure (wenn es etwa aus zu stark angesäuertem Wasser umkrystallisirt worden), so ist es dadurch etwas löslicher geworden, und da alle leichter löslichen Chininsalzsolutionen von Jodkalium gefällt werden, so würde das Resultat der

Probe in diesem Falle fehlerhaft sein. Bei Anwesenheit von sehr geringen Spuren fremder Alkaloïde löst ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels den entstehenden Niederschlag öfters auch rasch wieder auf.

Schon vor mehreren Jahren hat Howard vorgeschlagen, die geringe Löslichkeit des schwefelsauren Chinins in kaltem Wasser als Kriterium der Reinheit gelten zu lassen; allein abgesehen davon, dass diese Löslichkeitsgrösse selbst für das reinste Präparat nicht vollkommen constant ist, könnte eine solche Art von Nachweis je nach Umständen nicht einmal 5 bis 2 Proc. Chinidin mehr mit Schärfe anzeigen. Genaue Löslichkeitsbestimmungen von krystallwasserhaltigen organischen Verbindungen gehören nicht zu den leichtesten Arbeiten der analytischen Chemie und machen jedenfalls in dem gegebenen Falle eine charakteristische qualitative Probe nicht entbehrlich. Dennoch lässt sich auf die Löslichkeitsverschiedenheit der schwefelsauren Salze unserer Alkaloïde eine Methode der Erkennung fremder Chinabasen im Chininsulphat gründen, wenn man dabei noch einen andern Löslichkeitsfactor zu Hülfe nimmt.

Aetzende wässerige Ammoniakflüssigkeit hat eine sehr verschiedene Lösungsfähigkeit für die reinen Alkaloïde; Chinin wird von ihr relativ leicht, α Chinidin weit schwieriger, β und γ Chinidin und Cinchonidin höchstens in Spuren und Cinchonin so zu sagen gar nicht aufgenommen. Es sind sich daher die Löslichkeiten der Chinabasen in Ammoniak und die ihrer schwefelsauren Salze in Wasser gewissermassen umgekehrt proportional, auf welches Verhalten die in Folgendem empfohlene Chininprobe basirt.

A. Löslichkeit der Chinabasen in wässrigem Ammoniak.

Die getrockneten amorphen oder krystallisirten Alkaloïde lösen sich sehr schwierig, langsam und selten gleichmässig auf; selbst im frischgefällten (breiigen) Zustande werden sie von dem Alkali nicht in constanten Verhältnissen aufgenommen, dagegen ist diess mehr der Fall, wenn man den Ammoniakliquor als Fällungsmittel für die Alkaloïdsalzlösungen benützt und ihn so lange im Ueberschuss zusetzt bis die Wiederlösung des ausgeschiedenen Alkaloïds erfolgt ist. — In diesem Sinne führte ich auch die hier angereihten Löslichkeitsbestimmungen aus und dienten hiefür zwei Sorten käufl. Ammoniakliquors von verschiedener Stärke

a von: 0,920 spec. Gewicht (Liq. Ammon. caust. conc. ven.) und

b von: 0,960 spec. Gewicht (Liq. Ammon. caust. offic. Ph. Bor.).

1. Chinin. Eine bei 12—15° C. gesättigte wässerige Lösung von reinem schwefelsaurem Chinin enthält, wie bereits mehrmals erwähnt, nicht immer constante Mengen Chininsulphat. Eine grosse Reihe von

Löslichkeitsbestimmungen mit reinen Präparaten aus diversen Fabriken ergaben mir die Verhältnisse 1 : 770 bis zu 1 : 738; die meisten davon lösten sich in 750—755 Theilen Wasser von 15°, wesshalb diese Zahlen auch als Durchschnittsgrössen festgehalten werden können. Nach Baup [1]) löst sich das Chininsulphat in 740 Theilen Wasser von 13° C., nach Jobst und Hesse [2]) in 793—788 Theilen von 6—9,5° C.

Das zu den gegenwärtigen Löslichkeitsversuchen verwendete Salz wurde von 752 Theilen Wasser bei 14,5° C. aufgenommen.

Je 5 CC. einer solchen Lösung wurden in einem Reagensrohre so lange mit gemessenen Mengen Ammoniakliquor versetzt, bis die anfänglich entstehende Trübung eben vollständig verschwand. Bis zum Eintritt dieses Punktes wurden verbraucht:

von NH_4O liquor a	von NH_4O liquor b
4,5 CC.	6,6 CC.
4,6 „	6,5 „
4,8 „	6,8 „
4,7 „	6,6 „
4,6 „	6,8 „
4,8 „	6,7 „

Bei etwas leichter löslichen Sorten von reinem Chininsulphat wurden von beiden Arten Liquor Ammonii einige Zehntel CC. mehr verbraucht, doch ist mir bisher kein reines Präparat vorgekommen, das über:

5 CC. des Liquors a } für 5 CC. Sulphatsolution
und 7 CC. des „ b }

verlangt hätte. Für alle Fälle wird es sicherer sein, die letztere Löslichkeitsgrenze bei der Chininprobe zu Grunde zu legen.

2. α Chinidin. Löslichkeit des untersuchten α Chinidinsulphats in Wasser von 15° C. = $^1/_{223}$.

	von NH_4O a	von NH_4O b
1 CC. der kalt gesättigten Lösung dieses Präparats bedurfte zur Ausscheidung und genauen Wiederlösung des Alkaloïds:	10,7 CC.	12,6 CC.
	10,8 „	12,8 „
	11,0 „	12,7 „
	11,0 „	12,8 „
	10,9 „	12,8 „

1 CC. verlangt also circa $10^1/_2$—11mal mehr (des NH_4O a) als eine gleiche Quantität kalt gesättigter Lösung eines reinen Chininsulphats.

3. β Chinidin. Löslichkeit des Sulphats in Wasser von 15° C.

a) Eines im Jahr 1859 erhaltenen Präparates = $^1/_{112}$.
b) Eines „ „ 1860 „ „ = $^1/_{105,5}$.

---

[1]) Ann. de Chim. und de Phys. XXVII. 328.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie CXIX. Pg. 365.

	von NH_4O a	von NH_4O b
1 CC. der kalt gesättigten Solution der Präparate verlangte bis zum Eintritt des besagten Punktes:	drchschnittl. 14,3 CC. (bei Präp. a)	drchschnittl. 15,2 CC.
	„ 14,6 „ (bei Präp. b)	„ 15,6 „

also circa 12 mal mehr als eine reine Chininlösung. Nach halbstündigem Stehen trübten sich die ammoniakalischen Lösungen und das Alkaloïd schied sich (wahrscheinlich vollständig) in Form von körnigen Kryställchen, die sich auf Zusatz eines grossen NH_4O Ueberschusses nicht wieder lösten, aus.

4. γ Chinidin. Löslichkeit des untersuchten Sulphats in Wasser von 15° C. = $^1/_{205}$.

	von NH_4O a	von NH_4O b
1 CC. der kalt gesättigten Lösung verlangte durchchnittlich:	10,9 CC.	12,5 CC.

5. Cinchonidin. Das Cinchonidinsulphat des Handels enthält oft beträchtliche Mengen Chinidin, manchmal auch etwas Chinin. Seine Löslichkeit in Wasser von 15° C. fand ich variirend zwischen $^1/_{98}$ und $^1/_{110}$.

	von NH_4O a	von NH_4O b
1 CC. einer kalt gesättigten Cinchonidinsulphatlösung verlangte durchschnittlich:	16,0 CC.	15,9—16,2 CC.

somit circa 12—13 mal mehr als 1 CC. Chininsulphatlösung.

Schon nach 1—2 Minuten fingen die Lösungen in NH_4O a (also die in stärkerem NH_4O), nach etwa 10 Minuten auch die in NH_4O b zu opalesciren an und schieden bald darauf die Base in grossen Flocken, welche sich später in körnige, in überschüssigem NH_4O unlösliche Kryställchen verwandelten, ab.

6. Cinchonin. Wasser löst bei 15° C. $^1/_{54}$ seines Gewichts schwefelsaures Cinchonin. — 0,5 CC. einer solchen Lösung wird selbst auf Zusatz von 150 CC. Ammoniakliquor (a und b) noch nicht ganz klar. Beim Eingiessen des Letzteren scheidet sich das Alkaloïd in grossen Flocken aus, die sich zwar durch Umschütteln fein zertheilen lassen, (so dass die Mischung nur noch schwach opalescirt) aber sich nicht eigentlich lösen, denn nach kurzem Stehen lagert sich das Alkaloïd wieder auf den Boden des Probegefässes ab.

Fügt man aber 1—6 Tropfen schwefelsaurer Cinchoninlösung zu ungefähr 30—55 CC. Chininsulphatsolution und versetzt 5 CC. dieser Mischung mit 5 CC. Ammoniakliquor a oder 7 CC. Ammoniakliquor b, so erfolgt anfänglich scheinbare Lösung, weil das Cinchonin hier durch

die gemeinschaftliche Fällung mit dem Chinin in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden und in dieser Form leichter von Ammoniak angegriffen wird. Nach ½ Stunde bemerkt man aber auch in einer solchen Mischung wieder Flocken von abgeschiedenem Cinchonin.

B. Princip und Ausführung der Chininprobe.

1. Nach A. 1. steht als Thatsache fest, dass 5 CC. einer bei 15° C. gesättigten wässrigen Lösung von reinem schwefelsaurem Chinin zur Ausscheidung und Wiederauflösung des Alkaloïds nicht mehr als höchstens:

5 CC. des Ammoniakliquor a
und 7 CC. „ „ b gebrauchen.

Diese Quantität Ammoniak kann aber, wie aus A 2, 3, 4. 5 und 6 hervorgeht, nicht ausreichen, wenn das schwefelsaure Chinin grössere oder kleinere Mengen der Sulphate von α, β oder γ Chinidin, Cinchonidin oder Cinchonin enthält. Da sich letztere Salze bei der Digestion eines durch sie verunreinigten Chinins mit Wasser zuerst lösen, so lässt sich ihre Gegenwart mit Schärfe nachweisen, wenn man 5 CC. der kalt gesättigten wässrigen Solution eines zu prüfenden Präparates genau mit 5 CC. NH_4O liquor a oder 7 CC. NH_4O liquor b vermischt. Selbst ganz geringe Spuren der fremden Alkaloïde, welche der Aetherprobe entgehen, lassen sich so bei richtiger Anstellung des Versuchs noch durch die Opalescenz des Probegemisches erkennen.

2. Probeflüssigkeit. Wenn der zur Hand stehende Liquor Ammonii caust. der Droguisten oder Apotheker genau die von der Pharmacopoë vorgeschriebene Stärke, d. h. ein spec. Gewicht von 0,960 hat, so kann er direkt als Probeflüssigkeit verwendet werden. Genauer und sicherer verfährt man jedoch, wenn man sich einen Ammoniakliquor von unbekannter Stärke genau auf eine kalt gesättigte Lösung von authentisch reinem Chininsulphat abstimmt.

3. Bereitung der Lösung des zu prüfenden schwefelsauren Chinins. Vor Allem ist es nöthig, dass das hierfür zu gebrauchende destillirte Wasser nicht über 15° C. warm ist, da sich das Chininsulphat schon wenige Grade über dieser Temperatur beträchtlich leichter löst. Sowohl im Winter als Sommer ist dieser Wärmegrad leicht einzuhalten; zur Zeit des Letzteren kann man erforderlichenfalls den Einfluss der gesteigerten Luftwärme durch Einstellung des Digestionsgefässes in frisches Brunnenwasser unschädlich machen. — Etwa 2 bis 4 Grammes des zu prüfenden Salzes (dasselbe darf natürlich keine freie

Säure enthalten) werden in einem kleinen Becherglase mit so viel destillirtem Wasser (circa 20—40 CC.) anhaltend gemischt, dass das Gemenge die Consistenz einer Emulsion erhält. Nach halbstündiger Digestion wird dasselbe auf ein kleines Papier- oder Leinwandfilter gebracht, abgepresst und die erhaltene Solution klar filtrirt.

4. Ausführung der qualitativen Probe. Zu 5 CC. der nach B. 3 erhaltenen, in ein trockenes Reagensglas abgemessenen Lösung lässt man genau 5 CC. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gew., 7 CC. von 0,96 spec. Gew. oder entsprechende x CC. einer titrirten Ammonlösung mit der Vorsicht fliessen, dass sich die beiden Flüssigkeitsschichten zunächst so wenig als möglich vermischen. — Das Rohr wird nun mit dem Finger verschlossen und mehrmals durch Neigen und Aufrichten hin und her bewegt, wonach die Mischung vollkommen wasserklar und frei von suspendirt umherschwimmendem Alkaloïd sein, oder nach einigen Minuten werden muss. Ein starkes Schütteln des Inhalts der Röhren ist unstatthaft, weil sich hierdurch Ammoniakgas ausscheidet, was die Probe ungenau machen würde. — Wenn das Resultat des Versuchs zweifelhaft ist, d. h. die Flüssigkeit nur eine schwache Opalescenz zeigt, so stellt man sich eine concentrirtere Lösung der das Chinin verunreinigenden fremden Alkaloïde dar, indem man eine grössere Menge des zu prüfenden Präparats mit weniger Wasser (etwa 5 Grm. mit 30 CC.) digerirt. Für eine Handelsprobe ist diess übrigens nicht nöthig, da man vollkommen mit einem Chinin. sulphuric. zufrieden sein kann, das in den erst angeführten Verhältnissen mit Wasser extrahirt nicht auf die Ammoniakprobe reagirt; selbst eine leichte Opalescenz, die auf Zusatz von einigen weiteren $^1/_{10}$ CC. Ammoniakliquor verschwindet, berechtigt noch zu keiner ungünstigen Beurtheilung des Präparats.

5. Analytische Belege zur qualitativen Ammoniakprobe.

Mischung:	Resultat:
von 5,0 Grm. Chininsulphat und 0,25 „ β Chinidinsulphat (5 Proc. Verunreinigung).	Sogleich starker Niederschlag.
von 5,0 Grm. Chininsulphat und 0,05 „ β Chinidinsulphat (1 Proc. Verunreinigung).	Starke Opalescenz; nach einigen Minuten starke flockige Ausscheidung.
von 5,0 Grm. Chininsulphat und 0,025 „ β Chinidinsulphat ($^1/_2$ Proc. Verunreinigung).	Starke Opalescenz, nach $^1/_2$ Stunde: Ausscheidung von β Chinidin.

Mischung:	Resultat:
von 5,0 Grm. Chininsulphat und 0,01 „ β Chinidinsulphat ($^1/_5$ Proc. Verunreinigung).	Schwache Opalescenz, nach 2 bis 3 Stunden stärker werdend, nach 4 Stunden deutliches kleines Sediment.
von 5,0 Grm. Chininsulphat und 0,005 „ β Chinidinsulphat ($^1/_{10}$ Proc. Verunreinigung).	Reaction fehlte. Dagegen trat noch deutliche Opalescenz bei einer verstärkten Lösung ein (vide sub. B. 4).

Fünf Versuche mit Zusätzen von denselben Mengen reinen schwefelsauren Cinchonidins zu einem reinen Chininsulphat gaben die gleichen Resultate. Bei einer Mischung von:

5,0 Grm. Chininsulphat und 0,005 „ schwefelsaurem Cinchonidin ($^1/_{10}$ Proc. Verunreinigung)	war die Reaction noch deutlicher als beim β Chinidinsulphat.

Fünf Versuche mit Zusätzen von 5, 1, $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ Proc. schwefelsaurem Cinchonin zu reinem Chininsulphat gaben ebenfalls sehr scharfe Resultate. Die Ausscheidung des Alkaloïds erfolgte meistens gleich in Flocken ohne vorhergehende Opalescenz.

6. Quantitative Bestimmungen. Auch zur quantitativen Bestimmung des Gehalts eines schwefelsauren Chinins an fremden Chinaalkaloïden, zu deren Abscheidung man bisher sehr umständliche und ungenaue Wege einzuschlagen nöthig hatte, lässt sich die Ammoniakprobe mit Vortheil benützen. Es ist diess besonders bequem, wenn es sich um eine eigentliche Fälschung handelt, oder man ein sogenanntes Chinin. sulpuric. naturale (stark mit Chinidin versetzte Chininsulphate, wie sie neuerdings im Handel vorkommen) untersuchen will. — Die Extraction des Präparates mit Wasser muss aber dann in anderer Weise vorgenommen werden. Man wäge zu diesem Zwecke eine bestimmte Menge (circa 5,0 Grm.) desselben ab und behandle sie so lange mit kleinen Mengen Wasser, bis ein Pröbchen des Filtrats die Ammoniakprobe hält. Die Extraction darf nicht zu früh unterbrochen und die qualitative Probe (wozu man immer möglichst wenig Filtrat, etwa $^1/_2$ bis 1 CC. nimmt) erst dann ausgeführt werden, wenn sie nach Massgabe der ersten Vorprobe voraussichtlich negativ ausfallen wird. Das Gesammtfiltrat bringe man in ein Massgefäss, verdünne bis zur nächsten geraden Anzahl CC. (je nach Bedürfniss auf 30—100 CC.) und vermische einen abgemessenen Theil hiervon ($^1/_4$, $^1/_3$, $^1/_2$ od. dergl.) in dem Ver-

hältniss der qualitativen Ammoniakprobe mit der Probeammoniakflüssigkeit. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird nach halbstündigem Stehen auf ein gewogenes Filter aus rasch filtrirendem Papier gebracht, zuerst mit wenig schwachem Ammoniak, zuletzt mit Wasser ausgewaschen, bei 100° C. scharf getrocknet, bis sein Gewicht constant bleibt und gewogen. Die Resultate sind hinlänglich genau.

7. Beispiele und analytische Belege für die quantitative Probe.

a) Eine Mischung von 4,0 Grm. reinem schwefelsauren Chinin und 1,0 Grm. schwefelsaurem Cinchonin wurden nach B. 6 getrennt. Gesammtfiltrat = 100 CC.

50 CC. mit 52 CC. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gewicht liessen 0,405 Alkaloïd ungelöst. Hiernach waren in den 5,0 Grm. verunreinigten Chinins enthalten:

$$\frac{100 \,.\, 0{,}405}{50} = 0{,}810 \text{ fremdes Alkaloïd } (\overset{+}{\text{Ci}}.)$$

$$\text{oder } 0{,}810 \,.\, 1{,}217 = 0{,}986 \text{ Cinchoninsulphat.}$$

Hat man gefunden, dass das gewichtlich bestimmte fremde Alkaloïd Cinchonin oder Cinchonidin darstellt, so multiplicirt man das Resultat mit 1,217, um dafür den annähernden Sulphatwerth zu finden. — Für Chinidin und chinidinartige Alkaloïde kann der Coëfficient 1,333 gelten.

b) Eine Mischung von 4,80 Grm. reinem schwefelsauren Chinin und 0,20 Grm. Chinidinsulphat wurden ebenso getrennt. Gesammtfiltrat 50 CC. 25 CC. mit 35 CC. Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gewicht gefällt, ergaben 0,072 Präcipitat.

$$\frac{50 \,.\, 1{,}333 \,.\, 0{,}072}{25} = 0{,}1919 \text{ statt } 0{,}2.$$

Kennt man die procentische Zusammensetzung des fremden Sulphats nicht genau, was sehr oft der Fall sein wird, so sieht man sicherer nur die Menge des gefundenen freien Alkaloïds als Analysenresultat an und bezieht dasselbe vergleichsweise auf den durchschnittlichen Procentgehalt des reinen Chininsulphats an Chinin = 75 Proc. — (Frisch umkrystallisirtes und ohne Anwendung von Wärme durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknetes Chininsulphat enthält 73,5 Proc. Chinin.)

8. Untersuchung anderer officineller Chininsalze. Es ist selbstverständlich, dass sich für die leichter löslichen Chininverbindungen die Ammoniakprobe ebenfalls, — natürlich mit Beachtung anderer Mischungsverhältnisse, — verwenden lässt. — 1 CC. der kalt gesättigten Lösung von reinem chlorwasserstoffsaurem Chinin verlangt z. B. = 22 CC. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gewicht zur Fällung und Wiederlösung

des Alkaloïds, während die kalt gesättigten Solutionen der anderen chlorwasserstoffsauren Alkaloïdverbindungen durch die grössten Ueberschüsse von Ammoniakliquor nicht klar gebracht werden können. — Bei der Prüfung solcher leicht löslichen Salze ist es aber nöthig, dass die abgemessenen Proben ihrer kalt gesättigten Lösungen zuvor mit Wasser auf das Löslichkeitsverhältniss des Chininsulphats verdünnt werden, ehe die Probeammoniakflüssigkeit zugesetzt wird, indem ein Zusatz von Ammoniak zu sehr concentrirten Chininsalzlösungen das Chinin in Klumpen ausfällt, die, wenn sie einmal entstanden, sich fast ebenso schwierig lösen würden, als die fremden Chinabasen.

Ueber eine Abänderung der gebräuchlichen Aräometer und Alkoholometer, sowie der Spindeln zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Von

Robert Wildenstein.

Die gewöhnlich gebräuchlichen Aräometer, Alkoholometer so wie Spindeln zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten, namentlich aber die Aräometer, welche zu Vermessungen heisser Laugen verwendet werden, haben bekanntlich den Uebelstand, dass bei vielem und längerem Gebrauche derselben das die Scala haltende Bindemittel (Siegellack etc.) nachgibt, und die Scala hierdurch allmählich ihre Stelle verändert; man bemerkt gewöhnlich zu seinem Nachtheil zu spät das Fehlerhafte des Instruments. Ferner ist es bei etwas gedrängter Scala (ich erinnere an die vielfach verwendete, in den niedern Graden äusserst gedrängte Scala nach Tralles etc.) durch die an der Spindel hinaufgezogene Flüssigkeit nicht möglich, mit oft nothwendiger Genauigkeit zu ersehen, welchen Grad, welches spec. Gewicht die Vermessung ergibt.

Ich habe nun (diesen Uebelständen zu begegnen) den Versuch gemacht, um die Scalentheile mit voller Schärfe ablesen zu können und um ein keiner Veränderung unterworfenes Instrument darzustellen, die Scala auf den bei Vermessungen mittelst Spindeln gebräuchlichen Cylinder zu verlegen und die Spindel unter Beibehaltung üblicher Form in eine Erdmann'sche Schwimmervorrichtung umzuwandeln. Die Fig. I.

bis III. auf Taf. II. mögen das Gesagte veranschaulichen. Die angeführten Grössen fand ich nach vielen Versuchen zweckentsprechend, die Längen des Cylinders und der Spindel sind für eine Scala nach Baumé von 1—40 Proc. in $^1/_2$ getheilt vollkommen ausreichend.

1. Der Cylinder Fig. I. A B hat eine Höhe von 20 Centimeter (ohne Fuss) und dessen innerer Durchmesser beträgt 2 Centimeter. Auf demselben befindet sich eine beliebige Scala so wie die kreisförmige, bei senkrechter Stellung des Cylinders in einer wagerechten Ebene liegende Linie c d eingravirt. (Diese Linie (c d) bezeichnet die Stelle des Cylinders, bis zu welcher solcher beim Gebrauche genau gefüllt wird.) Der Punkt, wo genannte Linie angebracht wird, findet sich, indem man die Spindel Fig. II. in den leeren Cylinder bringt und mit der Hand bis auf den Boden niederhält, während der Cylinder bis auf $^3/_4$—1 Centimeter mit Wasser gefüllt wird. Hierauf wird die Spindel herausgezogen, und der Wasserstand im Cylinder bezeichnet die gesuchte Stelle.

Die ganze Länge der Spindel Fig. II. G H ist $20^1/_2$ Centimeter und beträgt somit $^1/_2$ Centimeter mehr als die des Cylinders, wodurch es auch noch bei tiefster Stellung der Spindel während des Gebrauchs ermöglicht wird, diese mit der Hand zu ergreifen, ohne mit der Flüssigkeit des Cylinders in Berührung zu kommen. Der Spindeltheil K G ist $12^1/_2$ Centimeter lang bei einem Durchmesser von 0,4 Centimeter. Von k bis i beträgt die Länge 4 Centimeter. Auf diesem Theil der Spindel ist die kreisförmige, bei senkrechter Stellung der Spindel in einer wagerechten Ebene liegende Linie l m eingravirt und zwar circa 1 Centimeter von i entfernt. Der äussere Durchmesser dieses Theils ist der Weite des Cylinders so angepasst, dass, wenn der Cylinder mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, und die Spindel hineingebracht wird, dieselbe sich ungehindert noch mit Leichtigkeit auf und ab bewegen kann. Endlich ist der untere mit Quecksilberkugel versehene Theil der Spindel i H 4 Centimeter lang.

Es soll nun z. B. der Cylinder eine Scala nach Baumé für schwere Flüssigkeiten tragen, so ist die Scala auf dem Cylinder so anzubringen und die Spindel so zu beschweren, dass, angenommen der Cylinder sei mit einer Flüssigkeit von 1,075 spec. Gew. bei $12^1/_2$ ° R. = 10° Baumé bis zur Linie c d genau gefüllt und hierauf die Spindel eingesetzt worden, die Linie dieser l m an der Scala dieselben Grade zeigt; in diesem Falle also 10° (u. s. w.) Fig. III.

Die Spindel muss in jeder Position vollkommen senkrecht hängen, und die Scala vom Boden des Cylinders so weit entfernt bleiben, dass die eingravirte Linie der Spindel den untersten Scalentheil noch erreichen

kann, auch sei der oberste Scalentheil in entsprechender Entfernung vom Rande des Cylinders.

Beim Gebrauche des Instruments wird der Cylinder senkrecht aufgestellt, dann mit der zu messenden Flüssigkeit ganz genau bis zur Linie c d gefüllt, wobei ein stets gleiches Beobachtungsverfahren obwalten muss, endlich die Spindel eingesetzt. Zu jeder wiederholten Bestimmung muss die Spindel von anhängender Flüssigkeit befreit werden. — Das Ablesen der Scalentheile geschieht mit derselben Sicherheit und Schärfe wie bei der Erdmann'schen Schwimmerbürette, und das Instrument liefert, vorausgesetzt, dass dasselbe durchaus richtig und untadelhaft angefertigt, ausserordentlich gute und übereinstimmende Resultate und ist keinerlei Veränderung unterworfen.

2. Die Richtigkeit und Uebereinstimmung der mit vorstehendem Instrument zu findenden Resultate ist natürlich von der Vorsicht und dem gleichmässigen Verfahren abhängig, mit dem der Cylinder bis zur gegebenen Linie c d gefüllt wird. — Um diese Abmessung zu vermeiden (und somit auch das jedesmalige Abtrocknen der Spindel bei erneuerten Versuchen) und das Instrument bei Vereinfachung zu den genauesten Bestimmungen zu befähigen, habe ich mit bestem Erfolg folgende Abänderung gemacht. Die Scala wird auf dem Cylinder so angebracht und die Spindel so beschwert, dass, nachdem der Cylinder bei senkrechter Stellung mit der zu prüfenden Flüssigkeit bis ungefähr zum Ueberlaufen gefüllt, und hierauf die Spindel vorsichtig eingesetzt worden ist, die Linie dieser l m Fig. II. an der Scala den entsprechenden Scalentheil zeigt. Die durch die Spindel verdrängte Flüssigkeit läuft dabei über und wird von dem dazu eingerichteten Fusse des Cylinders aufgenommen. — Hierbei fällt die scheinbar sogar grobe Fehlerquelle in's Auge, das Volumen der durch die Spindel verdrängten Flüssigkeit sei bei wiederholtem Vermessen derselben Substanz nicht immer ein vollkommen hinlänglich gleiches. Dem ist aber in der That nicht so, und man mag auf diese Weise ein und dieselbe Flüssigkeit noch so oft vermessen (mehrere Bestimmungen sind in einer Minute leicht ausführbar) so wird man bei nur einiger Vorsicht absolut übereinstimmende Resultate finden, und das Instrument ergibt in geschickter Hand die Scalentheile mit einer Schärfe und Uebereinstimmung, dass solches zu den feinsten Bestimmungen von specifischen Gewichten (Mineralwasser etc.) verwendet werden kann.

Nach dem Einsenken der Spindel bis zum Ablesen der Scalentheile darf das Instrument keine Erschütterung (durch unnöthiges Antasten etc.) erleiden.

Besondere Bemerkungen.

Ein Cylinder kann bis 4 verschiedene Scalen unbeschadet tragen, selbstredend aber benöthigt jede Scala eine entsprechende Spindel.

Es trägt zum raschen und leichten Ablesen der Scalentheile wesentlich bei, den Theil der Spindel k i von undurchsichtigem farbigen Glase anzufertigen.

Zu 2. muss der Rand des Cylinders vollkommen eben abgeschliffen sein.

Beim Einsetzen der Spindel in den gefüllten Cylinder wird dieselbe so lange mit der Hand festgehalten, bis der Theil k i unter der Flüssigkeit steht, wonach die Spindel sich selbst überlassen ganz langsam sinkt.

Die Grösse und Weite des Cylinders und der Spindel so wie die Form letzterer lassen sich sicherlich, wenn man in der Lage ist, betreffende Versuche leicht machen zu können, noch zum Vortheil der Instrumente wesentlich verändern.

Aachen, den 20. Februar 1862.

Eine Reaction auf chlorige Säure.

Von

E. Lenssen.

Vermischt man eine schwach angesäuerte, verdünnte Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit verdünnter chloriger Säure [1]), so tritt vorübergehend eine Farbenreaction ein. Bei durchfallendem Licht beobachtet man dieselbe am sichersten, und das Farbenspiel zeigt sich dann in einer hell amethystfarbigen Nüance, die aber nach wenigen Sekunden in die gelbliche Färbung der Eisenoxydsalze übergeht. — In stark sauren Eisenoxydullösungen tritt die Reaction nicht ein, oder aber so ephemer, dass nur einem guten Auge dieselbe bemerkbar wird. In concentrirten Eisenoxydullösungen erhält man die Reaction ebensowenig, weil das sofort entstehende Eisenoxydsalz dieselbe verdeckt. Ich vermuthe, dass die vorübergehende Existenz eines chlorigsauren Eisenoxydul's diese Reaction erzeugt. Obwohl nicht in hohem Grade empfindlich, dürfte dieselbe dennoch zur Erkennung der chlorigen Säure anwendbar sein.

---

[1]) Die chlorige Säure wurde nach der von Schiel angegebenen Methode erhalten. (Ann. Ch. Pharm. CIX. 317.)

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile.

Von

C. Neubauer.

Die Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile lässt sich bekanntlich nur sehr approximativ aus dem spec. Gewicht berechnen, so dass zu allen feineren Bestimmungen dies Verfahren nach einfachen physikalischen Gesetzen durchaus zu verwerfen ist. Das Abdampfen des Harns und Trocknen des Rückstandes führt aber ebenso wenig zu einem leidlichen Resultat, denn gerade bei dieser Flüssigkeit treten eine Menge störender Umstände auf. Der Harnrückstand ist erstlich ausserordentlich hygroskopisch, so dass er nur in hermetisch verschlossenen Gefässen gewogen werden kann, aber auch beim Abdampfen und Trocknen wirken die einzelnen Körper fortwährend zersetzend auf einander ein, so dass es absolut unmöglich ist durch einfaches Abdampfen und Trocknen bei 100—110° ein constantes Resultat zu erzielen. Es ist von allen Seiten auf diese Fehlerquellen aufmerksam gemacht, und daher das Abdampfen und Austrocknen unter dem Recipienten der Luftpumpe neben Schwefelsäure als die einzig brauchbare Methode empfohlen. Ist man im Besitze einer grösseren Luftpumpe mit Recipienten, so ist allerdings diese Methode der ersteren bei weitem vorzuziehen; 3—4 CC. Harn lassen sich in einem flachen Schälchen in verhältnissmässig kurzer Zeit auf diese Weise zur Trockne bringen, allein ein vollkommenes Austrocknen ist schwieriger zu erzielen und verlangt ohne Anwendung von Wärme lange Zeit, ja ist kaum möglich. — Ich habe versucht nach einer anderen Methode den Gesammtrückstand des Harns zu bestimmen, nachdem ich zuvor festzustellen suchte, welcher Art die Zersetzungen sind, die der Harn beim Abdampfen an der Luft erleidet. — Lehmann hat zuerst auf die stetige Zersetzung des Harns beim Abdampfen aufmerksam gemacht; er führt pag. 377, Bd. II. seiner physiologischen Chemie an, dass

es nicht gelinge, Harn in der Wärme zu concentriren, ohne dass derselbe eine Zersetzung, bestehend in einer ununterbrochenen Ammoniak-Entwickelung, erleide. Diese Zersetzung führt ohne Zweifel das saure phosphorsaure Natron herbei, welches zerlegend auf den Harn- und Farbstoff nach Lehmann einwirkt, aus diesen Ammoniak entbindet und sich mit letzterem zu phosphorsaurem Natron-Ammon vereinigt, welches Salz aber schon bei 100° wieder in phosphorsaures Natron und Ammoniak zerfällt. Daher die anfänglich befremdende Thatsache, die Entwickelung von Ammoniak, während der Rückstand stark saure Reaction behält. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man reinen Harnstoff mit einer Lösung von saurem phosphorsaurem Natron destillirt, immer wird man eine Ammoniak-Entwickelung bemerken, die sich in dem Maasse vermehrt, als die Concentration der Lösung zunimmt. Lehmann ist der Ansicht, dass die Farbstoffe etc. eine ähnliche Zersetzung wie der Harnstoff unter Ammoniak-Entbindung erleiden, allein es möchte schwer sein, entscheidende Beweise dafür zu liefern. Beim Harnstoff allein ist die Thatsache leicht zu constatiren und ohne Zweifel ist es einzig und allein die freie Säure, die denselben in der Wärme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Um diese Zersetzung möglichst genau kennen zu lernen und um namentlich über die Temperatur in's Klare zu kommen, bei welcher dieselbe erfolgt, verdunstete ich eine Lösung von saurem phosphorsaurem Natron und Harnstoff in einem Porzellanschiffchen unter Anwendung eines wohl getrockneten und von Kohlensäure durch einen Kaliapparat vollkommen befreiten Luftstroms, im Luftbade. Die Röhre worin das Schiffchen sich befand war an dem einen Ende ausgezogen und umgebogen. Dieser Schenkel, in dem einige Stücke angefeuchtetes Curcumapapier sich befanden, war durch einen doppelt durchbohrten Kork mit einem, zur Hälfte mit klarem Kalkwasser gefüllten Kölbchen verbunden. Durch die zweite Oeffnung des Korkes stand das Kölbchen mit einem Aspirator in Verbindung. Schon bei 100° C. begann die Ammoniak-Entwickelung, das Curcumapapier bräunte sich und allmählich fing auch das Kalkwasser an sich zu trüben. Der Inhalt des Schiffchens war bald trocken, allein die Ammoniak-Entwickelung dauerte fort, und sehr bald zeigte sich auch in dem ausgezogenen Schenkel der Glasröhre ein krystallinischer Anflug von kohlensaurem Ammon. Während des ganzen Versuchs stieg die Temperatur nicht über 100° C.; ungleich stärker aber war die Zersetzung, als die Temperatur auf 110—115° C. gesteigert wurde. Unzweifelhaft hat die Entwickelung von Ammoniak beim Abdampfen des Harns einen gleichen Grund; der Harnstoff wird durch das saure phosphorsaure Natron in Kohlen-

säure und Ammoniak theilweise zerlegt, welche beide entweichen, da das saure phosphorsaure Natron mit dem Ammon keine bei 100° C. beständige Verbindung eingehen kann. — In demselben Apparat wurde nun auch Harn verdunstet und die gleichen Erscheinungen beobachtet; schon bei 100° C. fing das Curcumapapier an sich zu bräunen, das Kalkwasser trübte sich und auch das Sublimat von kohlensaurem Ammon blieb nicht aus, als der Rückstand noch längere Zeit bei 100° C. getrocknet wurde. Steigerte man die Temperatur nicht über 100°, so war auch hier die Zersetzung lange nicht so energisch als bei 110 bis 115° C. Aus allem diesem folgt, dass durch einfaches Abdampfen und Trocknen bei oder über 100° C. nie ein constantes Resultat erzielt werden kann, dass der so gefundene Gesammtrückstand immer zu niedrig ausfallen muss, da ein Theil des Harnstoffs unvermeidlich zersetzt wird. Wie zu erwarten, erhielt ich bei ein und demselben Urin je nach der Temperatur und der Länge des Trocknens Resultate, die pro mille von 49 Grm. bis 56 Grm. schwankten.

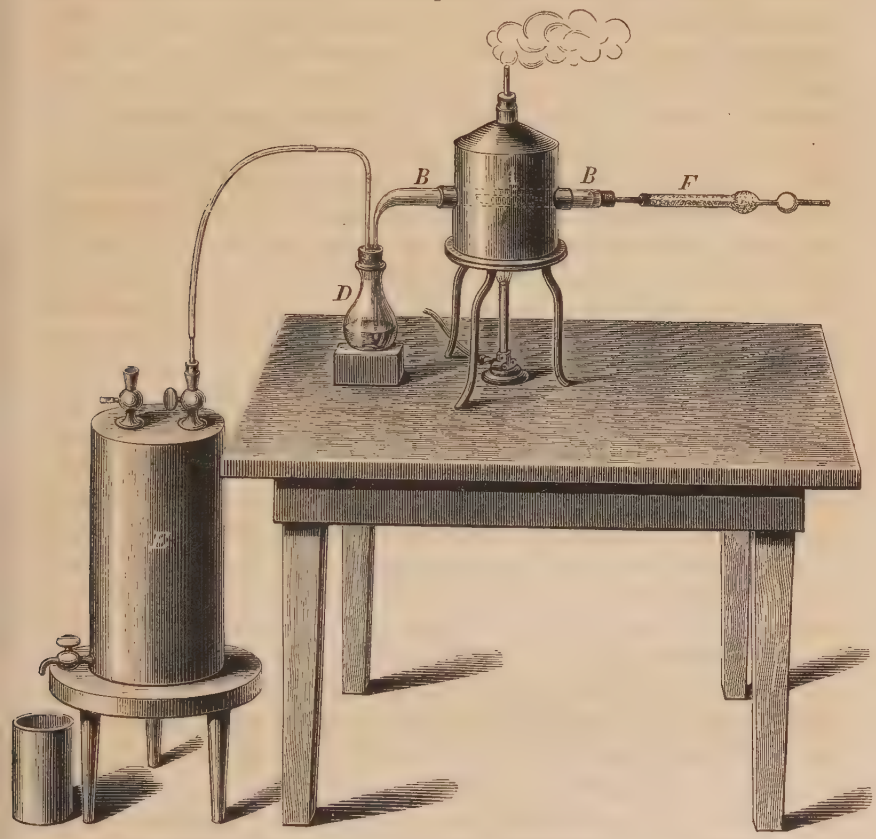
Aus allem diesem liess sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgern, dass wenn man den Harn bei 100° in einem Apparat verdunstet, der ein Auffangen und Bestimmen des entbundenen Ammoniak's gestattet, sich dadurch genaue Resultate erzielen lassen mussten, dass man das gefundene Ammoniak direct auf Harnstoff, durch dessen Zersetzung es ohne Zweifel entstanden, berechnet und diese so gefundene Menge dem gewogenen Rückstande hinzu addirt. Diesem Gedanken folgend, construirte ich folgenden Apparat, mit dem sich in der That leidliche Resultate erzielen lassen.

A ist ein Wasserbad von 12 Cm. Höhe und 11 Cm. Breite, durch welches etwa in der Mitte ein Blechrohr von 2—3 Cm. Durchmesser geht. In dieses Blechrohr kann die Glasröhre B B von der abgebildeten Form leicht eingeschoben werden, in welcher sich das zur Aufnahme des Harns bestimmte Porzellanschiffchen von 7—8 Cm. Länge und 1,5 Cm. Breite befindet. Die Glasröhre B B ist an dem einen Ende durch das Chlorcalciumrohr F mittelst eines Korks geschlossen, während der ausgezogene und umgebogene Theil durch einen doppelt durchbohrten Kork mit dem Kölbchen D, worin sich titrirte Schwefelsäure befindet, in Verbindung steht. Der gebogene Schenkel der Röhre B B reicht bis fast auf den Boden des Kölbchens. Durch die zweite Durchbohrung des Korkes ist das Kölbchen D mit dem Aspirator E in Verbindung gesetzt.

Die Ausführung der Bestimmung ergibt sich nun leicht. — Zuerst wird das Porzellanschiffchen mit nicht zu kleinen Glassplittern etwa $^2/_3$ gefüllt, bei 100° getrocknet und darauf in einem Glasröhrchen, welches

durch einen mit Stanniol überzogenen Kork verschlossen werden kann, genau gewogen. In das Schiffchen lässt man darauf genau 2 CC. Harn aus einer Pipette, die am besten dieses Volum gerade fasst, auf die

Fig. 16.



Glassplitter laufen und schiebt es mit Vorsicht in die Röhre B B, welche vorher schon mit dem Kölbchen D, worin sich 10 CC. titrirter Schwefelsäure befinden, und dieses mit dem Aspirator verbunden ist. Vorsichtig schiebt man darauf die Glasröhre in die Blechhülse des Wasserbades und verschliesst die zweite Oeffnung mit dem Chlorcalciumrohr F in der Art, dass man das Glasrohr mit der linken Hand festhält und mit der rechten Hand den Kork fest eindreht. Ist das Wasser in A zum Sieden erhitzt, so öffnet man den Hahn des Aspirators, überzeugt sich zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst und lässt darauf das Wasser

in solcher Menge austropfen, dass die in F getrocknete Luft in Blasen, die sich von Secunde zu Secunde folgen, durch die Schwefelsäure in D streicht. Der Harn wird auf diese Weise bei 100° C. in einem vollkommen trocknen Luftstrom verdunstet. In $^3/_4$ Stunden wird diese Operation beendigt sein, allein der Harnrückstand hält das Wasser hartnäckig zurück und muss daher noch längere Zeit in derselben Temperatur erhalten werden. Die Glassplitter erleichtern das vollständige Austrocknen sehr, so dass in etwa 3 Stunden die ganze Operation als beendigt angesehen werden kann. Man unterbricht jetzt den Luftstrom, entfernt das Chlorcalciumrohr, zieht die Röhre aus dem Wasserbade und lässt das Schiffchen in das Röhrchen gleiten, worin es vor dem Abdampfen gewogen war, welches darauf mit dem Kork sogleich wieder fest verschlossen wird. Nach vollständigem Erkalten im Exsiccator wird das Röhrchen gewogen; die Gewichtszunahme gibt die direct gefundene Menge des Harnrückstandes von 2 CC. Urin. Jetzt schreitet man zur Bestimmung des entwickelten Ammoniaks. Man spült zuerst das in dem Abdampfungsrohr in den meisten Fällen sublimirte kohlensaure Ammon in das Kölbchen, entfernt darauf den Kork, spült den eingetaucht gewesenen Schenkel ebenfalls mit der Spritzflasche ab, setzt 1—2 Tropfen Lackmustinktur zu, erhitzt zum Kochen, um alle Kohlensäure auszutreiben und titrirt mit Natronlauge die nicht gesättigte Säure. Zweckmässig ist es die Natronlauge sogleich auf Harnstoff zu berechnen; die jetzt weniger gebrauchten CC. geben dann sogleich die zersetzte Menge Harnstoff an, die mit der direct gefundenen Menge des Rückstandes den gesammten Gehalt des Harns an festen Bestandtheilen liefert.

Die von mir benutzte Schwefelsäure enthielt in 10 CC. = 0,0258 Grm. SO^3 und diese verlangten zur Sättigung 15,4 Natronlauge, so dass 1 CC. der letzteren 0,000712 Grm. NH^3 = 0,00125 Grm. Harnstoff entsprach.

Belege.

1. 2 CC. Harn wurden verdunstet und lieferten nach 2 stündigem Trocknen 0,095 Grm. Rückstand. — Ammoniakmenge = 1,9 CC. Natronlauge.
2. Derselbe Rückstand abermals 3 Stunden getrocknet. Rückstand = 0,092 Grm. — Ammoniakmenge im Ganzen = 3,6 CC. Natronlauge.
3. 2 CC. desselben Harns sogleich 5 Stunden bei 100° getrocknet. Rückstand = 0,092 Grm. Ammoniakmenge = 3,6 CC. Natronlauge.

1. 0,0973 = 48,6 pro mill.
2. 0,0965 = 48,2 „ „
3. 0,0965 = 48,2 „ „

In einem anderen Urin wurden in 1000 Theilen 62,9 Grm. und 63,1 Grm. fester Rückstand nach obiger Methode gefunden. Ein dritter endlich lieferte bei 2 Bestimmungen 38,7 und 38,4 Grm. pro mille.

Diese Uebereinstimmungen sind wohl als genügend zu bezeichnen. Rathsam ist es das Trocknen nicht unnütz lange fortzusetzen; 3 bis höchstens 3½ Stunden sind in allen Fällen zu einer Bestimmung ausreichend.

Nachdem ich mich hierdurch von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt hatte, schien mir die Beantwortung der Frage: «In wie weit verdient die Berechnung der Gesammtmenge der im Harn aufgelösten Stoffe mit Hülfe des spec. Gewichts Vertrauen?» der Mühe werth. — Es ist diese Frage namentlich für den praktischen Arzt von Wichtigkeit, denn man kann es von diesem nicht wohl verlangen, dass er Bestimmungsmethoden wie die hier besprochene ausführt, und von verschiedenen Seiten sind daher schon Formeln und Tabellen aufgestellt, die mit Hülfe des gefundenen spec. Gewichts die Gesammtmenge der in 1000 Theilen Harn enthaltenen festen Stoffe finden lassen. Vergleicht man aber die von verschiedenen Forschern gemachten Angaben, so ergibt sich allerdings wenig Uebereinstimmung, Abweichungen, die die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens auch selbst für ärztliche Zwecke genügend darthun. Simon, Becquerel, G. Bird, Trapp und Häser haben in dieser Richtung Versuche angestellt, und ein Blick auf die erhaltenen Resultate wird die obige Aussage rechtfertigen.

So enthalten 1000 Theile Harn

	vom spec. Gewicht 1,010	vom spec. Gewicht 1,020
nach Becquerel . . .	16,5 Grm.	33,0 Grm.
„ Simon	19,3 „	41,0 „
„ Bird	23,3 „	46,6 „
„ Trapp	20,0 „	40,0 „
„ Häser	23,3 „	46,6 „

Von diesen Berechnungen stimmen nur die von Bird und Häser überein, bei allen anderen zeigen sich bedeutende Abweichungen. — Worin liegt der Grund dieser bedeutenden Differenzen? Die Antwort möchte nicht schwer fallen, und schon Lehmann hat sich darüber im II. Band seiner physiologischen Chemie pag. 383 weitläufig ausgesprochen. Lehmann und auch Chambert haben selbst durch eine Reihe von Versuchen die Unbrauchbarkeit dieser Methode darzuthun versucht, und ersterer hebt namentlich hervor, dass man die Anfangsgründe der Physik

erörtern müsse, wolle man nachweisen, warum zwei oder drei verschiedene Urine z. B. dasselbe spec. Gewicht und doch verschiedene Mengen fester Bestandtheile haben können, und warum umgekehrt Harnsorten von gleichem Gehalt an festen Stoffen doch ein ziemlich verschiedenes spec. Gewicht zeigen können. Dieser Satz ist eine unumstössliche Wahrheit, die sich leicht auch aus der Thatsache abstrahiren lässt, dass der Harn die verschiedenen festen Bestandtheile nicht nach einer bestimmten Proportion gemischt enthält, wie diess beim Blut etc. wenigstens in den meisten Fällen der Fall ist, da ja gerade die Nieren die Function haben, die übrigen thierischen Säfte in der ihnen zukommenden Mischung und dem ihnen eigenthümlichen Concentrationsgrad zu erhalten. Der Harn wechselt daher jeden Augenblick seine Concentration; wir haben in den Nieren ja einen Regulator, durch dessen Thätigkeit bald mehr stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte der Gewebe, bald mehr Salze, bald mehr oder weniger Wasser aus dem Organismus entfernt wird. — Von wie grossem Einfluss sind aber alle diese Umstände auf den zweiten Satz, dass ein hohes spec. Gewicht einen grösseren Gehalt an festen Stoffen anzeigt als ein niederes; sind die Einflüsse so bedeutend, dass Schwankungen wie die oben angeführten häufig vorkommen müssen? Es schien mir der Mühe werth noch einmal eine Reihe von Bestimmungen auszuführen, um namentlich dem praktischen Arzt, der die fragliche Methode fast immer anwendet, zu zeigen, wie weit sich die Summe der festen Bestandtheile aus dem spec. Gewicht mit Sicherheit berechnen lässt. Ich wählte die oben von mir beschriebene Methode und bestimmte das spec. Gewicht theils mit dem Urometer, theils mit einem Pyknometer von 50 CC. Inhalt, genau bei 15° C. — Die von mir bis jetzt erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Specif. Gewicht.	Gefunden durch Wägung. pro mille.	Berechnet mit 0,233. pro mille.
1,0160	37,4	37,28
1,0260	62,0	60,58
1,0154	35,1	35,88
1,0261	60,2	60,81
1,0213	48,6	49,63
1,0230	56,4	53,59
1,0230	56,0	53,59
1,0225	49,3	52,42
1,0240	54,1	55,92
1,0257	60,4	59,88
1,0275	63,9	64,07
1,0275	64,2	64,07
1,0217	48,5	50,56
1,0223	52,15	51,96
1,0140	31,08	32,62
1,0236	56,64	54,98
1,0133	30,87	30,99
1,0134	31,06	31,22
1,0238	57,09	55,45
1,0250	60,47	58,25
1,0164	37,26	38,21
1,0135	33,35	31,45
1,0210	48,54	48,93
1,0137	32,55	31,92
1,0085	19,16	19,80
1,0110	24,96	25,63
	Mittel	
1,0200	46,59	46,52

Aus diesen Bestimmungen findet man durch Division der drei letzten Decimalen des mittleren spec. Gewichts in die durch Wägung im Mittel in 1000 Grm. Harn gefundenen Mengen fester Bestandtheile den Quotienten 0,23295, wofür man unbeschadet die von Häser gefun-

dene Zahl 0,233 setzen kann. Multiplicirt man mit diesem Quotienten die drei letzten Decimalen des auf 4 Stellen bestimmten spec. Gewichts, so ergeben sich die Zahlen der 3ten Colonne, deren Differenzen von den durch Wägung gefundenen Mengen aus vorstehender Tabelle zu ersehen sind. Hat man jedoch das spec. Gewicht nur auf 3 Decimalen bestimmt, so geben die 2te und 3te multiplicirt mit 2,33 den annähernden Gehalt an festen Stoffen in 1000 Theilen Urin.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile wurde bereits vor einigen Jahren, zugleich mit der Titrirung der Phosphorsäure mit Uranoxydlösung, von mir in einer medicinischen Zeitschrift (Archiv f. wissenschaftliche Heilkunde Bd. 4, pag. 228—258 und Bd. 5, pag. 319—325) unter der Ueberschrift «Beiträge zur Harnanalyse» veröffentlicht. Da dieselbe jedoch in keine chemische Zeitschrift übergegangen ist, so hielt ich es für zweckmässig, dieselbe hier noch einmal zu beschreiben. Ebenso ging es der von mir a. a. O. beschriebenen Phosphorsäuretitrirung im Urin mit essigsaurem Uranoxyd, die viel später, gänzlich unabhängig von mir, auch von Pincus und Bödeker veröffentlicht wurde. Ich habe diese Phosphorsäurebestimmung zuerst im Correspondenzblatt des Vereins zur Förderung einer wissenschaftlichen Heilkunde No. 34 (1858) kurz beschrieben, während Pincus Abhandlung erst im Jahre 1859 erschien.

August Vogel (Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. XV. pag. 193) beschreibt ebenfalls eine Methode zur Bestimmung der festen Bestandtheile des Harns. Vogel nimmt das Abdampfen in einem U-förmigen Rohr, ähnlich den s. g. Liebig'schen Trockenröhren, unter Anwendung eines durch Schwefelsäure getrockneten Luftstroms im Wasserbade bei 100° C. vor. Wie zu erwarten bemerkte derselbe auch hier eine perpetuirliche Entwickelung von Ammoniak und auch das Sublimat von kohlensaurem Ammon blieb nicht aus, als der Rückstand längere Zeit bei 100° getrocknet wurde. Diese Methode kann daher keine genauen Resultate geben und Vogel sagt selbst: «hierdurch muss also ein unvermeidlicher (? N), wenn auch geringer Verlust entstehen, der beim Abdampfen in einem Porzellantiegel noch fühlbarer wird, indem beim Abdampfen im U-förmigen Rohre die Krystalle von kohlensaurem Ammon doch grösstentheils für die Wägung erhalten bleiben.» Allein der Verfasser scheint ganz zu vergessen, dass diess kohlensaure Ammon nicht ursprünglich im Harn enthalten, sondern ein Zersetzungsprodukt des Harnstoffs ist, und dass die Resultate also nur dann genau werden können, wenn man sämmtliches Ammon für sich bestimmt, auf Harnstoff,

durch dessen Zersetzung es unzweifelhaft entstanden, berechnet, und die so gefundene Menge, wie ich es gethan, dem durch Wägung gefundenen Rückstande hinzuaddirt.

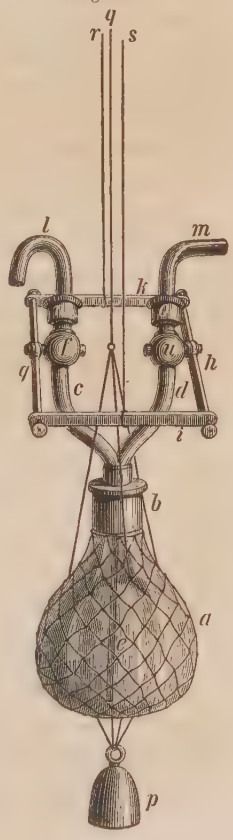
Wiesbaden, den 27. Januar 1862.

Apparat um Mineralwasser zum Behufe der Analyse aus verschiedener Tiefe der Brunnenschachte zu entnehmen.

Von

R. Fresenius.

Fig. 17.



Um Mineralwasser zum Behufe der Analyse aus verschiedener Tiefe der Brunnenschachte zu entnehmen und insbesondere zur Bestimmung der Kohlensäure in den so gefüllten Proben, bediene ich mich seit mehreren Jahren eines Apparates, den ich zu diesem Zwecke eigens construirt habe und der mir sehr gute Dienste leistet.

Derselbe ist in Fig. 17 dargestellt.

Der Glaskolben von starkem Glase a hat oben eine luftdicht aufgekittete Messingfassung b, welche zwei Messingröhren c und d trägt. c setzt sich nach unten, von der Messingfassung an, in eine Glasröhre e fort, welche fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Die Röhre d dagegen geht unten in einen halbmondförmigen Schlitz v in Fig. 18 über, welcher die Röhre e umgibt und zwar am allerobersten Theile innerhalb der Messingfassung. Einen hervorstehenden Rand darf der Schlitz nicht haben. Die Messingröhren sind verschliessbar durch die Hähne f und u, deren drehbare, mit weiter Bohrung versehene Zapfen in Verbindung stehen mit den Hebeln g und h und mit Hülfe derselben leicht gedreht werden können. Soll die Drehung beider Hähne gleichzeitig geschehen, so verbindet man die Hebel g

Fig. 18.

und h mit den Bügeln i und k. Bei der Stellung, welche die Figur zeigt, sind beide Hähne geschlossen, während beide offen sind, wenn man den Bügel i in die Höhe zieht. Damit man diese Stellungen nicht verwechselt, habe ich in die Hebel g und h an den Enden, welche den Bügel i berühren, die Buchstaben oo eingraviren lassen, welche «oben offen» bedeuten und somit anzeigen, dass die Hähne dann offen sind, wenn die so bezeichneten Enden der Hebel nach oben gerichtet sind. Die Röhrenfortsätze l und m sind auf die Hähne mit kleinen konischen Zapfen luftdicht aufgeschliffen und werden durch die Schrauben n und o gehalten. Der Kolben ist mit einem Netze von Seidenschnur umgeben, an dem unten das Gewicht p angehängt, oben aber mittelst dreier Schnüre die zum Einsenken dienende Schnur q befestigt ist. Die Schnur r führt zum Bügel k, die Schnur s zum Bügel i. Die Schnüre werden am oberen Ende an Holzrollen befestigt, welche so bezeichnet sind, dass man dieselben nicht verwechseln kann.

Beim Gebrauche gibt man zunächst dem Apparate, welcher leer und rein sein muss, die Stellung der Hähne, welche die Figur zeigt, bei der somit beide geschlossen sind, und lässt den Apparat in dem Quellenschachte unter den Wasserspiegel bis zu der gewünschten Tiefe einsinken, welche Tiefe man zweckmässig mittelst an der Schnur q von Fuss zu Fuss angebrachten Knoten misst. Während dieses Einsenken von der Person Q verrichtet wird, hält R die Schnur r und S die Schnur s zwar ganz lose, aber mit der Aufmerksamkeit, dass der Kolben sich nicht um seine Achse dreht und die Schnüre sich nicht umschlingen. Nachdem der Apparat längere Zeit eingesenkt und die dadurch bewegte Quelle wieder ganz in Ruhe gekommen ist, zieht S an der Schnur s, während R die Schnur r nachlässt. Sofort hebt sich der Bügel i, während k sich senkt; die Hähne sind somit offen und das Wasser dringt durch l ein, während die Luft durch den das Rohr e oben umgebenden Schlitz und somit durch m, entweicht. Die Luft steigt in grossen Blasen im Wasser auf, und das Aufhören dieser Erscheinung bezeichnet die Beendigung des Füllens. R zieht jetzt an r, während S s nachlässt. Die Hähne sind jetzt wieder geschlossen und der Apparat wird an q herausgezogen, während r und s nur lose zu führen sind. Der Kolben erweist sich bei richtiger Construktion ganz gefüllt und zeigt beim Umdrehen keine Luftblase oben.

Man schraubt jetzt, um jeden Hebel allein bewegen zu können, die Bügel i und k ab, dann auch die Röhrenansätze m und l und entfernt die kleinen Flüssigkeitsmengen, welche sich über den drehbaren Zapfen der Hähne, sowie in den Röhrenfortsätzen befinden. Nun wird der

Kolben umgedreht, so dass m sich an der tiefsten Stelle befindet, und der Bauch des Kolbens schräg nach oben gerichtet ist, dann führt man m in die Mündung der Flasche ein, in welche der Inhalt entleert werden soll, und welche, sofern es sich um eine Bestimmung der Kohlensäure handelt, mit einer Mischung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon beschickt ist. Man öffnet nun zunächst den Hahn u, dann vorsichtig auch den Hahn f. Es entleert sich auf diese Art der Kolben vollständig durch m, während durch l Luft eindringt. Sobald das Wasser ganz ausgeflossen ist, schliesst man beide Hähne. Im Kolben befindet sich jetzt bei sehr kohlensäurereichen Wassern noch etwas Kohlensäure, welche sich während des Entleerens aus dem Wasser ausgeschieden hat. Um nun bei Bestimmung der Kohlensäure diese kleine Menge, welche Bestandtheil des mittelst des Kolbens entnommenen Wasserquantums gewesen ist, nicht zu verlieren, verbindet man m mit einem U-förmigen Rohre, welches etwas Chlorcalcium und Ammon enthält und saugt an dem anderen Ende dieses Rohres mittelst eines einfachen Aspirators, nachdem man l mit einem groben körnigen Natronkalk enthaltenden U-förmigen Rohre verbunden hat. Man öffnet nun zunächst u, dann vorsichtig f und lässt etwa das dreifache Volum des Kolbeninhaltes Luft in langsamem Strome durch den Apparat streichen. Zuletzt vereinigt man den Inhalt des U-förmigen Rohres mit dem der Flasche, in welche man das Wasser entleert hat und verfährt mit deren Inhalt nach bekannter Weise.

Den Inhalt des Apparates kann man durch Ausmessen bestimmen; am einfachsten aber und aller Correctionen überhebend ist es, wenn man den nach Angabe mit dem Mineralwasser wiederum gefüllten Kolben in eine tarirte Flasche entleert und die Gewichtszunahme derselben bestimmt.

Schliesslich gebe ich noch die Dimensionen an, welche sich bei meinem Apparate [1]) praktisch bewährt haben:

Inhalt des Kolbens 600 CC., Lumen der Messingröhren 7 Mm., Bohrung der Hähne 5 Mm., Länge der Hebel 90 Mm., Länge der Bügel 105 Mm. Schwere des anzuhängenden Gewichtes 5 Pfd.

---

[1]) Derselbe ist von Herrn Mechanikus Kilian in Wiesbaden zu meiner vollen Zufriedenheit ausgeführt worden.

Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwasser.

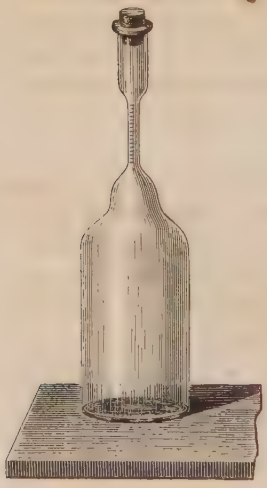
Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes kohlensäurereicher Mineralwasser mittelst des Pyknometers oder mittelst feiner Aräometer kann nie wirklich befriedigende Resultate liefern, weil es unmöglich ist, zu verhindern, dass sich nicht im Pyknometer oder an der Spindel des Aräometers Kohlensäurebläschen ansetzen. Durch wiederholtes Umkehren und gelindes Schütteln des fast gefüllten Pyknometers oder durch öfteres Auf- und Abbewegen der Aräometerspindeln lässt sich zwar dem Uebelstande endlich vorbeugen, aber begreiflicher Weise geht dabei ein Theil des Gases verloren. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass verschiedene Forscher bei einem und demselben Mineralwasser oft ziemlich abweichende specifische Gewichte finden, einfach desshalb, weil der eine mehr der andere weniger Kohlensäure entweichen lässt, ehe er zur Wägung oder zum Ablesen des Aräometers schreitet.

Diese Unsicherheit und Ungenauigkeit vermeidet man gänzlich, wenn man sich des folgenden einfachen Verfahrens und der in Fig. 19 abgebildeten Flasche bedient. Ich wähle dieselbe gerne etwas gross von 200—400 CC. Inhalt. Ihr Hals ist so wie es die Figur zeigt zu einer möglichst gleichweiten etwa 50 Mm. langen cylindrischen Röhre ausgezogen, welche ein Lumen von 5 bis 6 Mm. hat, und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscale befindet. Die Oeffnung der Flasche muss ganz rund sein, damit sie mit dem dazu gehörenden Kautschukpfropf luftdicht verschlossen werden kann. Beim Gebrauche taucht man die Flasche, um sie zu füllen, unter den Wasserspiegel. Bei der angegebenen Weite des ausgezogenen Halses füllt sie sich ohne alle Schwierigkeit. Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden

Fig. 19.



Kautschukpfropf auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Soll nun das specifische Gewicht des Wassers bestimmt werden, so stellt man die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage, und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, deren Mündung mit einem Kork verstopft ist, durch dessen Bohrung ein Thermometer in das Wasser reicht. Nach 12 Stunden kann man überzeugt sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur hat. Man liest jetzt einerseits den Stand des Thermometers, andererseits den der Flüssigkeit an der Scala ab, was am besten mittelst eines in 6—8 Fuss Entfernung aufgestellten, horizontal gerichteten und an einem vertikalen Stabe verschiebbaren Fernrohres geschieht.

Man wägt nun die Flasche sammt Kautschukpfropf auf einer hinlänglich empfindlichen Wage, nimmt den Pfropf ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis ganz wenig über den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, trocknet die Flasche vollkommen ab, lässt sie wieder eine genügende Zeit lang neben der anderen, den Thermometer enthaltenden Flasche stehen, und erniedrigt jetzt den Wasserstand im Halse genau so weit, dass die Ablesung bei dem Mineralwasser und bei dem destillirten Wasser ganz dieselbe Zahl ergibt. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben, setzt man den Kautschukpfropf auf und wägt. Zieht man schliesslich das Gewicht der mit dem Pfropf versehenen leeren und trocknen Flasche, welches vorher ermittelt sein oder nachher ermittelt werden muss, ab von den beiden ermittelten Gewichten, so sind die Faktoren zur Bestimmung des spec. Gewichtes des Mineralwasser's auf's Genaueste gegeben.

In Ermangelung einer Flasche von der beschriebenen Einrichtung und im Besitze einer auch bei grösserer Belastung empfindlichen Wage kann man die Bestimmung auch wohl, wenn auch nicht mit ganz derselben Genauigkeit, mittelst einer enghalsigen Weinflasche ausführen. Anstatt der Scalenablesung hat man bei einer solchen den Wasserstand im Halse für eine bestimmte Temperatur mittelst feiner Punkte, welche auf zwei fest aufgeklebten dünnen Papierstreifchen anzubringen sind, zu bezeichnen und die Flasche, nach dem Wägen und Entleeren, mit destillirtem Wasser genau eben so weit zu füllen. Versucht man, welche Unterschiede man erhält, wenn man eine so bezeichnete Flasche wiederholt bis an die Marke mit destillirtem Wasser füllt und sie dann wägt, so findet man, dass sie ungeachtet der ungünstigeren Ablesung doch nur so gering sind, dass sie auf das Resultat kaum einen nennenswerthen

im Platintiegel gemengt werden. v. Schaffgotsch hat darauf bereits mit Nachdruck aufmerksam gemacht. Nachdem man das Boraxglas zerrieben hat, erhitzt man es unter Umrühren über der Lampe eine Zeit lang mässig, um jede Spur Feuchtigkeit auszutreiben und füllt das noch heisse Pulver in ein wohl zu verschliessendes Glasrohr. Es genügt, auf 1 Theil Salpeter 2 Theile Boraxglas anzuwenden.

Boraxglas und Salpeter.

a) 1,0520 Grm. reines salpetersaures Kali wurden mit etwa 2 Grm. gepulverten Boraxglases gemengt, und der geräumige und von der Mischung nur zum dritten Theil erfüllte Platintiegel in der Weise erhitzt, dass das untere Viertel desselben rothglühend erschien. Je nach viertelstündigem Schmelzen wurde der Tiegel in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten gewogen.

Anfängliches Gewicht	27,5830
1. Nach 15 Minuten	27,0225
2. „ 30 „	27,0220
3. „ 45 „	27,0200
4. „ 60 „	27,0200

Das berechnete Resultat beträgt Procent Salpetersäure im Salpeter 53,41

Die Wägung 1. ergab	53,28
„ „ 2. „	53,33
„ „ 3. und 4. ergab	53,51

b) 1,1494 Grm. Salpeter mit 2 Grm. Boraxglas gemischt wurden in beschriebener Art ½ Stunde lang erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug 0,6135, entsprechend 53,38 Procent.

Boraxglas, Salpeter und Kochsalz.

Als ein den vorigen im Uebrigen gleicher Versuch unter Zusatz reinen Chlornatriums und bei Anwendung des oben bezeichneten Erhitzungsgrades ausgeführt wurde, fiel der Gewichtsverlust zu gross aus, indem sich etwas Chlornatrium verflüchtigte. Erhitzt man aber noch vorsichtiger, d. h. bei noch gelinderer Glühhitze, so lassen sich ganz befriedigende Resultate erzielen.

0,5755 Grm. Salpeter, 1,0818 Grm. Chlornatrium und 2,4022 Grm. Boraxglas wurden trocken und fein gepulvert gemengt und einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher der Boden des Platintiegels schwach glühte. Es trat lebhafte Entwickelung von Stickoxydgas ein, doch kam

nicht der ganze Inhalt des Tiegels in Fluss, sondern die an den Seiten befindliche Salzmasse blieb fest. Als die Gasentwickelung nachgelassen hatte, wurde die Gasflamme ganz kurze Zeit vergrössert, bis die an den Wandungen hängende Salzmasse eben herunter geschmolzen war, dann wurde sie wieder verkleinert und die Erhitzung bei schwach glühendem Boden fortgesetzt, bis in der schmelzenden Masse keine Entwickelung von Stickoxydgas mehr bemerkt wurde. Die ganze Operation hatte etwas über eine halbe Stunde gedauert. Die Gewichtsabnahme betrug 0,3085 entsprechend 53,60 Proc. Der Tiegel wurde nochmals bei derselben Temperatur 5 Minuten erhalten. Gasentwickelung fand dabei nicht Statt, die Gewichtsabnahme betrug 0,3090 Grm. entsprechend 53,69 Procent Salpetersäure.

2. Versuche mit saurem chromsauren Kali.

Um zunächst zu ermitteln, wie sich saures chromsaures Kali allein in schwacher Rothglühhitze (der von Persoz angegebenen Temperatur) verhält, wurden 4,0645 Grm. in einem mässig grossen Platintiegel bei einer Temperatur zum Schmelzen gebracht, bei welcher der Boden des Tiegels eben sichtbar rothglühte. Der Tiegel wog erkaltet 26,1760.

Das Erhitzen wurde 10 Minuten lang in gleicher Weise fortgesetzt. Während dieser Zeit hatte sich das geschmolzene Salz beinahe bis an den Rand des Tiegels in die Höhe gezogen. Es war fortwährend, auch bei dieser gelinden Schmelzhitze, eine ganz schwache Gasentwickelung in der flüssigen Masse wahrzunehmen. Der erkaltete Tiegel wog 26,1537.

Das Schmelzen wurde unter denselben Bedingungen weitere 10 Minuten fortgesetzt. Das flüssige Salz zog sich immer weiter in die Höhe und wurde schon am äusseren Tiegelrande als dünner Ueberzug sichtbar, auch hatte dasselbe die innere Seite des Tiegels und den Rand desselben überzogen, so dass bei Berührung des erkalteten Tiegels Verlust zu befürchten war. Der Tiegel wog jetzt 26,1480 und nach weiteren 10 Minuten 26,1370.

Ich habe absichtlich diese etwas abschreckenden Versuche vorausgeschickt, um zu zeigen, wie nothwendig es ist, die Angabe von Persoz, wonach ein relativ grosser Tiegel genommen werden muss, strenge einzuhalten. Die folgenden Versuche wurden mit einer halb so grossen Menge Substanz in einem grösseren Tiegel vorgenommen. Die Erhitzung war eine möglichst schwache, so dass der Boden des Tiegels nur eben noch gelinde glühte. Die Masse zog sich auch an der Tiegelwandung in die Höhe, ohne aber den Rand zu übersteigen.

Das Salz wog		Abnahme:
anfangs	2,0225	
nach 10 Minuten	2,0180	0,0045
„ 20 „	2,0165	0,0015
„ 30 „	2,0125	0,0040
„ 40 „	2,0095	0,0030
	Sa.	0,0130

Eine sehr geringe Gasentwickelung blieb immer bemerkbar.

Chromsaures Kali und Salpeter.

0,8300 Grm. Salpeter wurden mit 2,0975 Grm. geschmolzenem saurem chromsauren Kali anfangs sehr gelinde und allmählich in der Art erhitzt, dass der Boden des geräumigen Tiegels schwach glühte. Von Zeit zu Zeit bestimmte man nach dem Erkalten des Tiegels dessen Gewichtsabnahme. Vor der Beendigung eines jeden Glühens wurde nach der Angabe von Persoz auch der Deckel des Tiegels durch die von oben darauf geleitete Gasflamme kurze Zeit zum gelinden Glühen erhitzt.

Die Gewichtsabnahme betrug		Procent an NO_5
nach 15 Minuten	0,4345	52,32
„ 25 „	0,4425	53,31
„ 35 „	0,4428	53,35
„ 45 „	0,4428	53,35
berechnet		53,41

Chromsaures Kali, Salpeter und Kochsalz.

1,1340 Grm. Salpeter, 2 Grm. Kochsalz und 2 Grm. saures chromsaures Kali wurden im geräumigen Platintiegel in der beim vorigen Versuche beschriebenen Weise zusammengeschmolzen, bis das Gewicht constant blieb, was nach einer halben Stunde der Fall war.

Die Gewichtsabnahme betrug 0,6060, entsprechend 53,44 Proc.

3. Versuche mit Kieselsäure.

Bei Prüfung der Methode von Reich, bei welcher die Kieselsäure als Schmelzmittel angewandt wird, konnte sofort mit den Analysen begonnen werden, da die Kieselsäure allein in allen Hitzgraden, welche hier in Betracht kommen, durchaus unveränderlich ist. Die Versuche wurden genau nach der Seite 86 dieser Zeitschrift angegebenen Methode ausgeführt. Die Erhitzung geschah über der Bunsen'schen Gaslampe.

Kieselsäure und Salpeter.

0,8647 Grm. Salpeter gaben, mit Quarzpulver eine halbe Stunde lang im Platintiegel schwacher Rothgluth ausgesetzt, 0,4618 Grm. Gewichtsverlust, entsprechend 53,41 Proc.

Kieselsäure, Salpeter, Kochsalz und schwefelsaures Natron.

Die bei dem vorigen Versuche angewandte Temperatur würde bei einem Kochsalz enthaltenden Salpeter wohl schon einen geringen Fehler durch Verflüchtigung von Kochsalz veranlasst haben. Ich stellte daher den folgenden Versuch bei möglichst niedriger Temperatur an.

0,8517 Grm. Salpeter wurden mit der erforderlichen Menge Quarzpulver, ferner mit etwa 0,5 wasserfreiem Chlornatrium und 0,5 wasserfreiem schwefelsauren Natron gemengt und bei sehr kleiner Flamme im Platintiegel erhitzt.

Nach	$^1/_2$ Stunde betrug die Abnahme . . .	0,3684
„	1 „ „ „ „ . . .	0,4495
„	$1^1/_2$ Stunden betrug die Abnahme .	0,4562
„	2 „ „ „ „ .	0,4560

Die letzte Zahl entspricht 53,54 Proc. Salpetersäure. Man sieht, der Zweck lässt sich auch bei so schwacher Erhitzung, wenn man sie hinlänglich lange fortsetzt, mit gutem Erfolge erreichen. Man kann übrigens durch etwas stärkeres Erhitzen weit rascher und doch auch ohne erheblichen Fehler zum Ziel gelangen, wie sich aus dem nachstehenden Versuche ergibt:

1,1586 Grm. Salpeter mit 0,5 Kochsalz, 0,5 schwefelsaurem Natron und der genügenden Menge Quarzpulver versetzt, wurden 15 Minuten lang bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,6217 Grm. entsprechend 53,66 Proc. Salpetersäure. Es war somit der Zweck schon nach dieser einzigen, aber etwas stärkeren Erhitzung, freilich mit einem Fehler von 0,25 Proc., erreicht.

Man ersieht, dass die drei beschriebenen Methoden, richtig angewandt, sehr befriedigende Resultate liefern und zwar auch dann, wenn Chloralkalimetalle zugegen sind. — Dass wasserhaltige Substanzen, kohlensaure Salze, organische oder leichtflüchtige Körper nicht zugegen sein dürfen, versteht sich bei allen dreien von selbst. Das saure chromsaure Kali und die Kieselsäure haben dem Boraxglas gegenüber den Vorzug, dass sie leichter zu beschaffen sind, und von den beiden letzteren zeichnet sich die Kieselsäure wiederum dadurch aus, dass man durch etwas

zu starkes Erhitzen nicht so leicht einen Fehler macht, als bei der Anwendung des sauren chromsauren Kalis.

Allen denen, welche sich der genannten Methoden zum ersten Male bei gültigen Analysen bedienen wollen, möchte ich dringend rathen, sich zuvor durch einige Versuche mit gewogenen Mengen reinen Salpeters in Betreff der anzuwendenden Erhitzungsgrade genau zu unterrichten, da die Bezeichnung derselben durch Worte immer nur eine mangelhafte sein kann.

Bereitung des wässrigen Ammoniaks.

Von

R. Fresenius.

Unter allen Reagentien ist das wässrige Ammoniak eines der am häufigsten verwendeten. Ist es nicht rein, z. B. nicht mittelst reinen destillirten Wassers bereitet, so ist es eine stete Quelle von Fehlern bei den Analysen. Ich halte es daher für zweckmässig, meinen ganzen Bedarf an wässrigem Ammoniak selbst bereiten zu lassen und bin nach mannigfachen Versuchen bei nachstehendem Verfahren, als dem für die Verhältnisse eines chemischen Laboratoriums zweckmässigsten, stehen geblieben. Da dasselbe von dem gewöhnlichen etwas abweicht, so möge ihm hier eine kleine Stelle gegönnt sein.

Der Apparat ist auf Taf. 2, Fig. IV. abgebildet. Das gusseiserne Entwickelungsgefäss A ist und bleibt eingesetzt in den Ofen B. A hat bei ab einen Durchmesser von 47 Cm., die Entfernung vom Boden bis zum Deckel beträgt 63 Cm., der Durchmesser der Oeffnung 18 Cm. — Letztere ist von einem 2,5 Cm. breiten abgedrehten Rande umgeben und wie gewöhnlich durch einen Deckel verschlossen, der durch 3 starke Schrauben fest aufgeschraubt werden kann. Vor dem Aufsetzen des Deckels wird der Rand mit etwas Leinsamenteig bestrichen. Die Oeffnung des Deckels c ist durch einen Korkstopfen verschlossen. Sie dient, um gegen Ende beobachten zu können, ob die Entwickelung beendigt ist, auch bei etwa vorkommender Verstopfung des Entwickelungsrohres als Sicherheitsventil. In die seitliche Oeffnung ist ein starkes Bleirohr d von 30 Mm. Durchmesser im Lichten mit Leinölfirniss und Mennige ein für alle Mal eingekittet. Dasselbe führt bis beinahe auf den Boden der etwas Wasser enthaltenden gusseisernen Waschflasche C und ist auch in deren Oeffnung e bleibend eingekittet. An dem Waschgefässe C bemerkt man den

Wasserstandszeiger fg und die Ablassöffnung h, welche letztere ein mittelst eines Quetschhahns verschlossenes Rohr trägt. Um jedes Ueberspritzen aus der Waschflasche in die zur Vorlage führende Kühlröhre unmöglich zu machen, und um den Gang der Entwickelung in Bezug auf das gegen Ende mögliche Auftreten brenzlicher Dämpfe beurtheilen zu können, ist auf die Oeffnung i eine gewöhnliche tubulirte Vorlage k eingepasst. Ihr Tubulus ist mittelst eines Korkes mit der Verbindungsröhre l, und diese mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs (welchen man zweckmässig zuvor mit Ammoniaklösung ausgekocht hat) mit dem Liebig'schen Kühlapparat D verbunden. Letzterer ist auf gleiche Art mit dem Rohre m verbunden, welches in das zur Aufnahme des Ammoniaks bestimmte, in dem Schwefelsäureballon E enthaltene Wasser reicht. Dieser kann zugleich zur Aufbewahrung des Präparates dienen. Der Zweck des Kühlapparates ist, das gegen Ende der Operation übergehende heisse und stark mit Wasserdampf gemischte Ammoniak abzukühlen, so dass dadurch einer Erhitzung der in der Vorlage befindlichen, schon beinahe gesättigten Ammoniaklösung und somit einem Ammoniakverluste möglichst vorgebeugt wird. Kühlapparat und Vorlage werden durch einen genügend starken Strom kalten Wassers, letztere mittelst des mit Löchern versehenen Ringes von Bleirohr n, hinreichend abgekühlt.

Die Beschickung des Entwickelungsapparates besteht aus 13 Pfund krystallisirtem, gelbem oder grauem, aber nicht brenzlichem Salmiak und 7 Pfund rohem schwefelsauren Ammon, die mit einander gemischt und durch ein Sieb geschlagen sind, so dass die grössten Stückchen nicht über Linsengrösse betragen. Das Gemenge wird mit 20 Pfund Kalk, der mit 8 Pfund Wasser zu pulverigem Hydrat gelöscht ist, in abwechselnden Schichten eingetragen, das Ganze trocken gemischt, mit 16 Pfd. Wasser übergossen, dann abermals gut gemischt und der Apparat verschlossen. In die Vorlage gibt man 42 Pfund destillirtes Wasser.

Durch die gleichzeitige Verwendung des Salmiaks und schwefelsauren Ammons erreicht man den grossen Vortheil, dass der nach der Entwickelung im Apparate bleibende Rückstand sich ohne alle Schwierigkeit herausnehmen lässt, indem der neben dem basischen Chlorcalcium entstehende schwefelsaure Kalk das starke Zusammenbacken des ersteren verhindert und die Masse locker und bröcklig erhält, während man andererseits nicht genöthigt ist, eine so grosse Wassermenge in den Apparat zu geben, wie es bei der Ammoniakbereitung aus schwefelsaurem Ammon allein erforderlich ist. Das oben angegebene Verhältniss zwischen dem Gemenge und dem in den Entwickelungsapparat zu bringenden Wasser ist durch Versuche als dasjenige ermittelt worden, bei

welchem die ganze Masse während des Erhitzens hinreichend flüssig wird, um allseitige Berührung des Kalkes mit den Salzen und Leichtigkeit der Gasentwickelung zu gestatten. In der That lässt auch die Gleichmässigkeit des Ganges der ganzen Operation nichts zu wünschen übrig.

Das Feuer braucht in den ersten Stunden nicht stark zu sein. Nach etwa 5 bis 6 Stunden ist bei Weitem der grösste Theil des Ammoniaks übergegangen. In Folge der bedeutenderen Erhitzung ist das nun noch übergehende Ammoniak so stark mit Wasserdampf gemischt, dass die Menge des letzteren nach seiner Verdichtung im Kühlrohre mehr als hinreicht, alles Ammoniak zu absorbiren. Es entweichen keine Gasblasen mehr, und die Flüssigkeit in der Vorlage fängt an ein wenig in der Röhre aufzusteigen. Gewöhnlich bemerkt man, noch ehe der eben besprochene Punkt erreicht ist, in der mit der Waschflasche verbundenen Vorlage k weissliche Nebel. Sie rühren davon her, dass der Inhalt des Entwickelungsgefässes anfängt trocken zu werden, und die den Ammoniaksalzen beigemischten organischen Stoffe am Boden des Gefässes der trocknen Destillation zu unterliegen beginnen. Sobald diese Nebel erscheinen, nimmt man die Vorlage weg und ersetzt sie durch eine weit kleinere, nur etwas Wasser enthaltende. Das von jetzt an kommende Destillat ist schwach und trüb, klärt sich jedoch bei längerem Stehen. — Während der Operation hat man noch den Flüssigkeitsstand in der eisernen Waschflasche C zu beobachten. Sobald derselbe die Mitte erheblich übersteigt, lässt man den Inhalt ungefähr zur Hälfte in ein besonderes Gefäss ab. Dieses Waschwasser und das zuletzt kommende trübe Destillat verwendet man bei der nächsten Operation anstatt reinen Wassers als Zusatz zu der Mischung, sowie zum Füllen der Waschflasche.

Im Folgenden theile ich schliesslich noch einen Versuch mit, bei welchem der Ammoniakgehalt der in den Apparat gebrachten Materialien und der daraus gewonnenen Producte durch Analyse genau bestimmt wurde.

A. Genommen:

	Ammoniak in Grammen.
1) 13 Pfd. Salmiak, enthaltend 31,6 Proc. Ammoniak . .	2054
2) 7 Pfd. schwefelsaures Ammon, enthaltend 19,14 Procent Ammoniak	670
3) Trübes Ammon und Waschwasser 24 Pfd. von 5,17 Proc.	620
	3344

B. Erhalten:

	Ammoniak in Grammen.
1) Im reinen Ammon (25300 Grm. von 11,1 Proc.) . . .	2808
2) Im letzten trüben Destillate (2717 Grm. von 5,96 Proc.)	162
3) Im Waschwasser (10835 Grm. von 1,56 Proc.) . . .	169
4) Im Rückstand im Entwickelungsgefässe (34 Pfund von 0,25 Proc.)	43
Verlust durch Verflüchtigung beim Mischen und bei der Absorption	162
	3344

Der Verlust beträgt 5 Proc. des ganzen vorhanden gewesenen Ammoniaks.

Wie man ersieht, ist die Ammoniakmenge nicht mehr gross, welche von dem Zeitpunkte an übergeht, wann das Destillat anfängt trüb zu werden. Da man nun gegen Ende das Feuer sehr verstärken muss, um die letzten Antheile Ammoniak möglichst auszutreiben, so ist der Aufwand an Brennmaterial grösser als der Werth des noch zu erhaltenden Productes. Ich lasse daher, sobald die weissen Nebel auftreten, das Feuer nicht mehr oder doch nur noch kurze Zeit unterhalten.

Ueber die höchste Schwefelungsstufe des Arsens.

Von

A. Fuchs.

Wackenroder, Ludwig[1]) und H. Rose[2]) haben bewiesen, dass der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in einer Auflösung von Arsensäure hervorbringt, nicht — wie man früher annahm — Fünffach-Schwefelarsen, sondern ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel ($AsS_3 + 2S$) ist. H. Rose wurde hierdurch zu der Vermuthung veranlasst, dass die Verbindung AsS_5 überhaupt im freien Zustande nicht existire, sondern sich — aus ihren Sulfosalzen abgeschieden — in Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel zerlege. Da über letzteren Gegenstand Versuche nicht vorliegen, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath Fresenius eine nähere Prüfung des Gegenstandes, wobei ich der Vergleichung halber auch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Arsensäure einer nochmaligen genauen Untersuchung unterwarf.

---

[1]) Archiv der Pharm. 2te Reihe 97. 32.

[2]) Poggend. Annal. 107. 186.

I. Verhalten der Arsensäure zu Schwefelwasserstoff.

A. In eine durch Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung reinen krystallisirten arsensauren Natrons wurde bei gewöhnlicher Temperatur 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff in langsamem Strome eingeleitet. Die Lösung wurde hierdurch schwach getrübt. — Die Trübung verstärkte sich jedoch mehr und mehr. Nach 48 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich ein ganz hellgelber Niederschlag (I.) ausgeschieden. Derselbe wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Er zeigte folgendes Verhalten.

a) Ein Theil, getrocknet, mit dem sechsfachen Gewichte kohlensauren Natrons zusammengerieben und in einer am einen Ende geschlossenen Röhre erhitzt, gab keinen Arsenspiegel.

b) Eine zweite Probe wurde mit wässrigem Ammoniak digerirt, wobei sich der bei weitem grössere Theil nicht löste. Der unlösliche Rückstand wurde von Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig aufgenommen und war somit reiner Schwefel. — Die ammoniakalische Lösung wurde mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt, das Schwefelsilber abfiltrirt, dann vorsichtig Salpetersäure zugefügt. Es zeigte sich zuerst ein sehr deutlicher gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, dann ein ganz schwacher rothbrauner von arsensaurem Silberoxyd.

c) Der Rest des Niederschlages I. wurde mit warmem Schwefelkohlenstoff digerirt und damit so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr liessen. Es blieb nur ein kleiner Theil ungelöst. Derselbe gab beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron einen Metallspiegel, und war in wässrigem Ammon ganz löslich. Letztere Lösung mittelst salpetersauren Silberoxyds in obiger Weise geprüft, lieferte nur arsenigsaures, kein arsensaures Silberoxyd.

Der Niederschlag I. war somit Schwefel, gemengt mit etwas Dreifach-Schwefelarsen. Ammoniak zog daraus letzteres aus und durch Einwirkung dieser Lösung auf den beigemengten Schwefel löste sich auch etwas von diesem. — Schwefelkohlenstoff dagegen zog allen freien Schwefel aus und liess das Dreifach-Schwefelarsen rein zurück.

Die von dem Niederschlage I. abfiltrirte Flüssigkeit enthielt, wie diess bereits H. Rose genau angegeben, neben viel Arsensäure auch eine bedeutende Menge von arseniger Säure.

In dieses Filtrat wurde nun ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur abermals 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es schied

sich sofort ein reichlicher gelber Niederschlag (II.) aus. Derselbe wurde schnell abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag verhielt sich also:

Er gab mit kohlensaurem Natron geschmolzen einen Arsenspiegel, er löste sich in wässrigem Ammon mit Hinterlassung eines ganz geringen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Rückstandes. Die ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd wie oben behandelt, lieferte einen starken Niederschlag von arsenigsaurem, dann Spuren von arsensaurem Silberoxyd. Der Rest des Niederschlages II., mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, hinterliess einen in Ammon klar löslichen Rückstand. Diese Lösung, nach Angabe geprüft, lieferte nur arsenigsaures, kein arsensaures Silberoxyd.

Der Niederschlag II. war also Dreifach-Schwefelarsen, gemengt mit etwas freiem Schwefel, welcher durch Schwefelkohlenstoff vollständig ausgezogen werden konnte.

In das Filtrat vom Niederschlage II. wurde nun wieder bei gewöhnlicher Temperatur 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff geleitet. Dasselbe wurde schwach getrübt, nach 24 stündigem Stehen schied sich ein fast weisser Niederschlag (III.) aus. Derselbe erwies sich als reiner Schwefel, Ammon zog daraus nichts aus, in Schwefelkohlenstoff löste er sich ganz.

Im Filtrate vom Niederschlag III. fand sich wiederum neben Arsensäure viel arsenige Säure. Dieselben wurden nun ganz ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag (IV.) abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Er erwies sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel.

Schwefelwasserstoff, auf eine salzsäurehaltige Lösung von arsensaurem Natron einwirkend, reducirt also zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure unter Ausscheidung von Schwefel ($As\,O_5 + 2\,HS = As\,O_3 + 2\,HO + 2\,S$), und fällt dann Dreifach-Schwefelarsen. Man kann daher durch vorsichtiges Einleiten von Schwefelwasserstoff abwechselnd Schwefel und Dreifach-Schwefelarsen erhalten.

B. Eine durch Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung reinen krystallisirten arsensauren Natrons wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch lange fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff in einem Akte ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Im Anfange des Einleitens wurde die Lösung ebenfalls zuerst trüb, und erst später schied sich der Niederschlag aus. Derselbe gab, mit kohlensaurem Natron in einer Glasröhre erhitzt, keinen Arsenspiegel;

er war in wässerigem Ammoniak fast ganz löslich, nur eine geringe Menge von Schwefel blieb ungelöst.

In der ammoniakalischen Lösung konnten mit salpetersaurem Silberoxyd nur Spuren von arseniger Säure neben sehr viel Arsensäure nachgewiesen werden.

Der Rest des Niederschlags wurde nun mit Schwefelkohlenstoff digerirt, damit ausgewaschen und getrocknet. Derselbe gab nun, mit kohlensaurem Natron erhitzt, einen reichen Arsenspiegel, — er war in wässerigem Ammoniak ganz löslich und die Lösung enthielt nach Zusatz von überschüssigem salpetersauren Silberoxyd nur arsenige Säure und keine Arsensäure.

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff in einer salzsauren Lösung eines arsensauren Salzes erzeugt wird, ist somit, wie auch H. Rose angegeben hat, ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel, welcher letztere durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann.

II. Verhalten eines Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelmetalles zu verdünnter Salzsäure.

Eine verdünnte wässerige Lösung von $3\,Na\,S,\ As\,S_5 + 15\,aq.$[1]) wurde durch stark verdünnte Salzsäure zersetzt. Der sogleich entstehende Niederschlag zeigte eine etwas hellere gelbe Farbe als die des gefällten Dreifach-Schwefelarsens. Der Niederschlag wurde sogleich abfiltrirt, vollkommen ausgewaschen und getrocknet. Er gab, mit kohlensaurem Natron erhitzt, keinen Arsenspiegel und war in wässrigem Ammoniak ganz löslich. Die Lösung enthielt, mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt, nur Arsensäure, keine arsenige Säure.

Der Rest des ursprünglichen Niederschlages wurde mit Schwefelkohlenstoff digerirt, dann damit ausgewaschen. Beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs blieb kein Schwefel zurück, und der damit erschöpfte Niederschlag zeigte dieselben Reactionen wie vor der Behandlung mit

---

[1]) Dieses Salz erhält man leicht und schön, indem man eine 10 Theile Natron enthaltende Menge Natronlauge mit Schwefelwasserstoff ganz sättigt, eine gleiche Quantität Natronlauge zufügt und darin 26 Theile Dreifach-Schwefelarsen und 7 Theile Schwefel unter Erwärmen auflöst. Man dampft nöthigenfalls ein, bis einige auf ein Uhrglas gebrachte Tropfen krystallisiren, filtrirt und lässt langsam erkalten. Die blassgelben Krystalle werden mit etwas Wasser abgewaschen. Die Mutterlauge liefert nach weiterem Eindampfen eine neue Krystallisation.

Fresenius.

Schwefelkohlenstoff. Der Niederschlag war somit kein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel, sondern er war Fünffach-Schwefelarsen.

Aus dem Vorhergehenden folgt also, dass die Verbindung AsS_5 allerdings auch im isolirten Zustande existirt, aber nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure, sondern nur bei Zersetzung von Fünffach-Schwefelarsen enthaltenden Sulfosalzen durch Säuren erhalten wird.

Ueber die Bestimmung des Cyans.

Von

H. Rose [1]).

Um in den Cyanverbindungen die mit dem Cyan verbundenen Metalle ihrer Menge nach mit Sicherheit bestimmen zu können, ist es in sehr vielen Fällen nothwendig, das Cyan in der Verbindung erst vollständig zu zerstören oder zu verjagen, worauf dann die mit Cyan verbunden gewesenen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt werden können.

Diese Zerstörung des Cyans in seinen einfachen und Doppelverbindungen kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden.

Zerstörung des Cyans in dessen Verbindungen durch's Glühen.

Die einfachste Methode das Cyan in seinen Verbindungen zu zerstören ist die, dass man dieselben beim Zutritt der Luft glüht, wodurch das Cyan oxydirt wird, und die Metalle, mit denen es verbunden war, als Oxyde zurückbleiben. Enthalten die Cyanverbindungen Cyankalium, so verwandelt sich dasselbe in kohlensaures Kali. Es ist indessen oft eine lange und anhaltende Hitze zur gänzlichen Zerstörung des Cyans nothwendig. Mehrere Cyanverbindungen verwandeln sich durch die erste Einwirkung der erhöhten Temperatur in Paracyanverbindungen, welche oft erst durch langes Glühen beim Zutritt der Luft vollständig zersetzt werden. Es wird ferner oft der Platintiegel nicht ganz unbedeutend

---

[1]) Vom Verfasser mitgetheilt.

durch das Rösten der Cyanverbindungen, besonders wenn dieselben Cyankalium enthalten, angegriffen. Daher ist diese Methode nicht eine sehr zweckmässige, und kann nur in seltenen Fällen mit Vortheil angewandt werden.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure.

Auf die zweckmässigste Weise zersetzt man die Cyanverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure. Werden sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder in einem grösseren Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die mit wenigem Wasser verdünnt worden, und darin so lange und so stark erhitzt, bis fast alle freie Schwefelsäure verjagt worden ist, so ist das Cyan vollständig entfernt, und die rückständige Masse besteht aus schwefelsauren Metalloxyden. Man muss aber so verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Erhitzt man mehrere Cyanverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin zu einer klaren Flüssigkeit auf, die mit wenigem Wasser behandelt, einen weissen Niederschlag fallen lässt, welcher eine Verbindung der Cyanverbindung mit Schwefelsäure ist, die sich in vielem Wasser auflösen kann. Nur wenn von der Lösung in concentrirter Schwefelsäure der Ueberschuss dieser Säure durch's Erhitzen fast ganz verjagt worden ist, kann man sicher sein, dass das Cyan vollständig entfernt worden ist.

Die Metalle, welche nach dieser Behandlung als schwefelsaure Oxyde zurückbleiben, können dabei, wenn die Oxyde zu den schwach basischen gehören, ihre Schwefelsäure theilweise oder auch ganz verlieren, wenn man zu lange und zu stark erhitzt hat. Das ist der Fall, wenn man z. B. Berlinerblau auf diese Weise mit Schwefelsäure behandelt; das schwefelsaure Eisenoxyd, das zurückbleibt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, wird, mit Wasser behandelt, durch dasselbe zersetzt, und es scheidet sich ein basisches Salz von brauner Farbe aus, das sich aber durch Chlorwasserstoffsäure zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löst, aus welcher das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt werden kann.

Werden die Verbindungen des Eisencyanürs und des Eisencyanids mit Cyankalium auf die erörterte Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man Verbindungen von saurem schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxyd, die sich ohne Zersetzung in Wasser, aber äusserst langsam, auflösen, deren Lösung aber sehr befördert wird, wenn man die erhaltene weisse Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt.

Alle Cyanverbindungen, auch die Doppelcyanüre, werden durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt, wenigstens alle, die darauf untersucht worden sind.

Nach der Zersetzung kann man in allen die erhaltenen Oxyde nach bekannten Methoden ihrer Menge nach mit Genauigkeit bestimmen. Auch selbst das Cyansilber wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in saures schwefelsaures Silberoxyd verwandelt.

Gleich wie die Cyanverbindungen wird auch das Nitroprussidnatrium und die Rhodanmetalle, namentlich das Rhodankalium, durch's Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch's Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak oder Kali.

Auch durch's Schmelzen der Cyanverbindungen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak im Platintiegel wird eine vollständige Zersetzung bewirkt. Aber die Anwendung dieses Salzes hat vor der der concentrirten Schwefelsäure keine Vorzüge; das Erhitzen mit letzterer geht weit ruhiger vor sich und man hat weniger einen Verlust durch Spritzen zu befürchten.

Man kann auch die Cyanverbindungen leicht durch's Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig zersetzen; aber auch die Anwendung dieses Salzes ist nicht der Anwendung der Schwefelsäure vorzuziehen, zumal da es bei der Analyse der Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, nicht brauchbar ist.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Dagegen kann zur Zerlegung der Cyanverbindungen mit Vortheil das schwefelsaure Quecksilberoxyd angewandt werden. Man mengt das Salz mit der Cyanverbindung und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel bei Rothglühhitze bis alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, und das Gewicht sich nicht mehr vermindert. Statt des neutralen Salzes kann man das gelbe basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd (das sogenannte mineralische Turpeth) anwenden, von welchem man die sechsfache Menge nimmt. Beim Steigern der Hitze spritzt die Masse etwas, doch nicht bedeutend, wenn Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, angewandt werden, durch Zersetzung des gebildeten sauren schwefelsauren Kalis, wesshalb der Tiegel mit einem concaven Deckel bedeckt werden muss. Zur Verjagung der freien Schwefelsäure kann gewöhnlich

etwas kohlensaures Ammoniak angewandt werden. Die Metalle, welche mit dem Cyan verbunden waren, bleiben im oxydirten Zustand zurück. Hat man auf diese Weise die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür oder mit Eisencyanid zersetzt, und kein kohlensaures Ammoniak angewandt, so enthält, wenn man die geglühte Masse mit Wasser übergiesst, die Lösung des schwefelsauren Kalis etwas Eisenoxyd gelöst, und gibt durch's Abdampfen und Glühen ein röthlich braunes Salz, was nicht bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak der Fall ist. Im letzteren Fall bleibt nach Behandlung mit Wasser das Eisen als Oxyd rein zurück; es enthält kein Kali. Man braucht es nicht durch eine Säure zu lösen, um es aus der Lösung durch Ammoniak zu fällen, wenn beim Glühen nicht eine zu starke Hitze (eine Weissglühhitze) angewandt worden ist.

Ohne Anwendung von kohlensaurem Ammoniak erhielt Hr. Finkener vermittelst Glühens von 0,6090 Grm. gelben Kaliumeisencyanürs mit basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Auslaugens der geglühten Masse mit Wasser eine Lösung, aus welcher sich das suspendirte Eisenoxyd rasch absetzte: in welcher aber Ammoniak einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Eisenoxyd erzeugte. Aber auch das durch Abdampfen und Glühen erhaltene schwefelsaure Kali war noch etwas röthlich gefärbt, und hinterliess nach Lösung in Wasser noch 0,0005 Grm. Eisenoxyd. Im Ganzen wurden erhalten 0,1175 Grm. Eisenoxyd und 0,4970 Grm. schwefelsaures Kali. Diess entspricht 13,50 Proc. Eisen und 36,65 Proc. Kalium im Salze. Nach der Berechnung sind darin 13,25 Proc. Eisen und 37,04 Proc. Kalium enthalten. — Das Glühen geschah in einem Porzellantiegel.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1,3900 Grm. Kaliumcyanür mit der fünffachen Menge von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd in einem Platintiegel so lange geglüht, bis das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verminderte: aber während des Glühens wurde einige Male eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel gebracht. Die geglühte Masse wog 1,4030 Grm. Mit Wasser behandelt, setzte sich das Eisenoxyd vollständig rasch ab, und die farblose filtrirte Flüssigkeit, die durch Ammoniak nicht getrübt wurde, gab beim Abdampfen vollkommen farbloses schwefelsaures Kali. Hr. Finkener erhielt 0,2635 Grm. Eisenoxyd oder 13,27 Proc. Eisen und 1,1370 Grm. schwefelsaures Kali oder 36,74 Proc. Kalium.

Bei beiden Versuchen wurde das erhaltene Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirt: Wasser löste aus dem reducirten Eisen keine Spur einer Kaliverbindung auf.

Diese Methoden, das Cyan in Cyanverbindungen zu zerstören oder zu verjagen, sind zweckmässiger als andere, die zum Theil vorgeschlagen, zum Theil auch angewandt worden sind. Man vermischt die Cyanverbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und von salpetersaurem Alkali, trägt dieses Gemenge nach und nach in einen erhitzten Platintiegel, und schmelzt darauf das Ganze. Es muss diess sehr vorsichtig geschehen, denn die Einwirkung ist sehr gewaltsam, besonders wenn die Verbindung Cyankalium enthält. Man kann zwar die starke Einwirkung sehr mildern, wenn man das salpetersaure Alkali mit einer sehr grossen Menge von kohlensaurem Alkali mengt, aber jedenfalls steht diese Methode den oben beschriebenen sehr nach, besonders auch schon desshalb, weil die alkalischen Metalle der Cyanverbindung auf diese Weise nicht bestimmt werden können.

Eben so wenig ist die Methode zu empfehlen, die Cyanverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge eines Gemenges von drei Theilen schwefelsauren und einem Theil salpetersauren Ammoniaks zu zersetzen.

Man hat die Zersetzung der Cyanverbindungen durch reines salpetersaures Quecksilberoxydul bewerkstelligt, aber alle diese Methoden, bei welchen durch die mehr oder minder gewaltsame Verpuffung ein Verlust entstehen kann, stehen der einfachen Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure, und auch der durch schwefelsaures Quecksilberoxyd weit nach.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Erhitzen mit Chlorammonium.

Man kann in Cyanverbindungen, welche der Einwirkung von verdünnten Säuren widerstehen, das Cyan verjagen, wenn man sie durch Chlor zersetzt. Rammelsberg hat auf diese Weise die Verbindungen des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Iridiums mit den alkalischen Cyanverbindungen untersucht. Nach der Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser und nachheriger Reduction vermittelst Wasserstoff wurde durch Wasser das entstandene alkalische Chlormetall von dem reducirten Metalle getrennt [1]).

Die meisten Cyanverbindungen kann man in Chlormetalle verwandeln, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt in einem bedeckten Porzellantiegel glüht. Auf diese Weise geschieht die Verwandlung leichter als durch Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser. Aber wenn man auf diese Weise mehrere Cyanverbindungen behandelt, so ver-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 134.

flüchtigt sich dabei oft etwas von dem entstandenen Chlormetall. So verflüchtigt sich auf diese Weise Eisenchlorid und Eisenchlorür, wenn man die Verbindungen des Cyankaliums mit Cyaneisen durch Chlorammonium zersetzt. Wenn man aber das Gemenge der Cyanverbindung mit der doppelten oder dreifachen Menge von Chlorammonium in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so werden viele der mit Cyan verbundenen Metalle nach der Verwandlung in Chlormetall reducirt, während das alkalische Chlormetall unzersetzt bleibt. Aus der erkalteten Masse löst man dann durch Wasser das Chlorkalium auf, und das reducirte Metall bleibt zurück. Letzteres kann nach dem Auswaschen seiner Menge nach bestimmt werden, nachdem man es kurze Zeit im Wasserstoffstrome geglüht hat.

Das Glühen geschieht sehr leicht vermittelst des Apparates, der in Poggendorff's Annalen Bd. 110 S. 122 abgebildet ist. Es braucht nur eine Viertelstunde fortgesetzt zu werden.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate. Man darf nach der Verjagung des überschüssigen Chlorammoniums nicht zu stark glühen, weil sonst auch Chlorkalium sich verflüchtigen könnte.

Hr. Hayes erhielt auf diese Weise aus 1,0863 Grm. des krystallisirten Kaliumnickelcyanürs 0,6342 Grm. Chlorkalium und 0.2506 Grm. metallisches Nickel, was 30,55 Proc. Kalium und 23,07 Proc. Nickel im Salze entspricht.

Die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und mit Eisencyanid lassen sich ebenfalls auf diese Weise zersetzen, ohne dass etwas von Eisen als Chlorid sich verflüchtigt. Aber das metallische Eisen, das man erhält, ist kohlehaltig und hinterlässt nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure Kohle. Es ist daher vorzuziehen, die Verbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd oder durch Schwefelsäure zu zersetzen.

Dahingegen lässt sich das Kaliumkobaltcyanid sehr gut durch Chlorammonium in einem Wasserstoffstrome zersetzen. Weniger gut indessen die Verbindungen des Cyankaliums mit dem Kupfercyanür, weil in der Doppelverbindung von Chlorkalium und Kupferchlorür das Kupfer schwer durch Wasserstoffgas vollständig reducirt wird.

Durch Chlorwasserstoffsäure lassen sich einige wenige Cyanverbindungen leicht und vollständig in Chlorverbindungen verwandeln, aus welchen man die Menge der mit dem Cyan verbundenen Metalle berechnen kann. Am leichtesten gelingt diess bei dem Cyansilber, das durch blosses Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Dasselbe geschieht auch bei der Verbindung desselben mit Cyankalium.

Bestimmung des Cyans als Cyansilber.

Die beste und fast einzige Methode der directen Bestimmung des Cyans ist die, dasselbe mit Silber zu verbinden. Das Cyansilber, in vielen seiner Eigenschaften dem Chlorsilber ähnlich, kann seiner Menge nach genau bestimmt werden, und man kann mit Sicherheit die Menge des Cyans aus demselben berechnen.

Aber nur aus einigen Cyanverbindungen ist es möglich, vollständig das Cyan als Cyansilber abzuscheiden. Bei vielen ist das entweder gar nicht oder nur durch viele Umwege möglich.

Die Bestimmung des Cyans gelingt bekanntlich sehr gut, wenn Cyanwasserstoffsäure in wässeriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Mit derselben Sicherheit kann auch in den einfachen alkalischen Cyanmetallen das Cyan bestimmt werden. Hat man dieselben im festen Zustande, so übergiesst man eine gewogene Menge derselben sogleich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und fügt dann erst Wasser und Salpetersäure hinzu. Würde man das alkalische Cyanmetall vorher erst in Wasser lösen, ehe man die Silberlösung hinzufügt, so würde eine Spur von Cyanwasserstoffsäure entweichen, da die Lösung des Cyanmetalls immer, wenn auch nur schwach, nach Cyanwasserstoffsäure riecht. Noch nothwendiger ist es, die Salpetersäure erst nach der Silberlösung hinzuzufügen, wenn das alkalische Cyanmetall sich vollständig gelöst und zersetzt hat. Die alkalischen Cyanmetalle lösen sich so leicht im Wasser auf, dass man nicht zu befürchten hat, dass das erzeugte Cyansilber etwas unzersetztes Cyanmetall umhüllt, und es gegen die Einwirkung der Silberlösung schützt.

Bei der Fällung des Cyansilbers vermeidet man einen zu starken Zusatz von Salpetersäure und wendet dieselbe in einem nicht zu concentrirten Zustand an. Denn das Cyansilber ist in einer grossen Menge von Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, auflöslicher als Chlorsilber.

Enthält das alkalische Cyanmetall cyansaures Alkali, so wird die Cyansäure durch die freie Salpetersäure verflüchtigt und zerstört.

Man kann das Cyansilber auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen und seiner Menge nach bestimmen. Mit geringerer Mühe indessen kommt man zum Ziele, . . . wenn das Cyansilber in einem Porzellantiegel so lange geglüht wird, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Es geschieht diess schon nach einer Rothglühhitze von einer Viertelstunde. Es ist nicht nöthig, die Hitze so zu erhöhen, dass das Silber dadurch zum Schmelzen gebracht wird; es kann diess sogar nachtheilig sein, weil

alsdann wegen des Spratzens des Silbers bisweilen ein Verlust entstehen kann. Hat man das Silber eine Viertelstunde hindurch geglüht, so erleidet es durch ein erneutes Glühen keinen Gewichtsverlust, und löst sich in Salpetersäure auf, ohne einen Rückstand von Paracyan zu hinterlassen.

Glüht man das Cyansilber in einem Strome von Wasserstoffgas, so wird es nicht schneller in metallisches Silber verwandelt, als durchs Glühen in atmosphärischer Luft.

Ausser in den alkalischen Cyanmetallen kann das Cyan als Cyansilber noch aus mehreren Doppelcyanüren ausgeschieden werden, welche das Cyankalium mit anderen Cyanmetallen bildet. Es sind bis jetzt die des Cyankaliums mit den Cyanüren des Nickels, des Kupfers und des Zinks untersucht worden, in welchen das Cyan ganz vollständig als Cyansilber bestimmt werden kann.

Durch den Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd wird die Cyanverbindung immer so zersetzt, dass das Cyankalium Cyansilber bildet, welches mit dem anderen Cyanmetall sich mengt oder verbindet. Nur wenn dieses Cyanmetall sich leicht in Salpetersäure löst, kann die Untersuchung genaue Resultate geben.

Nachdem nach öfterem Umrühren die Zersetzung erfolgt ist, wird Salpetersäure hinzugefügt, worauf Cyansilber ungelöst zurückbleibt, das Kali hingegen und das Oxyd des anderen Metalls sich in der Salpetersäure lösen. Das sich ausscheidende Cyansilber ist unmittelbar nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nie rein und von ganz weisser Farbe; es erlangt dieselbe indessen nach mehreren Stunden, besonders wenn man das Ganze sehr mässig erhitzt. Nachdem man darauf noch Wasser hinzugefügt hat, wird das Cyansilber, wenn es von ganz weisser Farbe ist, abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden, nach Entfernung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, das Kali und das Oxyd des anderen Metalls nach bekannten Methoden getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Diese Methode gibt, wenigstens bei der Analyse der oben erwähnten Doppelcyanüre, sehr genaue Resultate. Sie gewährt dabei den grossen Vortheil, dass man durch eine einzige Analyse alle Bestandtheile in den Cyanverbindungen bestimmen kann.

Hr. Hayes untersuchte auf diese Weise das Kaliumnickelcyanür. 1,0429 Grm. des Salzes gaben 1,7802 Grm. metallisches Silber, welche 0,4285 Grm. Cyan oder 41,08 Proc. im Salze entsprechen.

Eine andere Menge der Krystalle des Salzes, 1,154 Grm., verloren bei 190° C. 0,0657 Grm. Wasser oder 5,69 Proc.

Das Kalium und das Nickel waren nach einer oben angeführten Untersuchung durchs Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre nach vorheriger Mengung mit Chlorammonium bestimmt worden. Das Salz bestand also im Hundert aus

Kalium	30,55
Nickel	23,07
Cyan	41,08
Wasser	5,69
	100,39.

Der Wassergehalt beträgt nicht ganz vollständig 1 Atom. Berechnet man die Zusammensetzung des wasserfreien, bei 190° getrockneten Salzes nach der Formel $K\,Cy + Ni\,Cy$, so hat man:

	gefunden	berechnet
Kalium	32,39	32,37
Nickel	24,45	24,47
Cyan	43,55	43,16
	100,30	100,00

Man sieht hieraus, dass die Methoden, das Cyan als Cyansilber und die Metalle durchs Glühen mit Chlorammonium in einem Wasserstoffstrome zu bestimmen, sehr genaue Resultate geben können.

Hr. Hayes hat ferner das Kaliumkupfercyanür $3K\,Cy + Cu\,Cy$ untersucht.

1,1526 Grm. des Salzes wurden erst in Wasser aufgelöst, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Dadurch entsteht, wie schon oben bemerkt wurde, ein kleiner Verlust an Cyan. Es wurden 1.6965 Grm. metallisches Silber erhalten, die 0,4086 Grm. Cyan oder 35,46 Proc. entsprechen.

Bei der Untersuchung einer zweiten Menge des Salzes, 1,0623 Grm., wurde dasselbe ebenfalls in Wasser gelöst; es wurden 1,5283 Grm. Silber erhalten, 0,3679 Grm. Cyan, oder 34,64 Proc. entsprechend. Nach Entfernung des Ueberschusses des Silbers durch Chlorwasserstoffsäure, wurden durch Schwefelwasserstoff 0,3023 Grm. in Wasserstoff geglühtes Schwefelkupfer erhalten, die 0,2414 Grm. Kupfer enthalten und 22,72 Proc. entsprechen.

Nach der Formel sind im Salze 36,51 Proc. Cyan und 22,26 Proc. Kupfer enthalten. Die Bestimmung des Kupfers durch Glühen des Salzes mit Chlorammonium im Wasserstoffstrome misslang aus oben angeführten Ursachen.

Wenn man indessen aus anderen Cyanverbindungen, selbst aus einfachen, das Cyan als Cyansilber abscheiden will, um den Cyangehalt der Verbindung zu bestimmen, so stösst man auf eine Menge ganz unerwarteter Schwierigkeiten, und kann bei dieser Bestimmung die grössten Irrthümer begehen. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zersetzen.

Analyse des Quecksilbercyanids. Bestimmung des Quecksilbers in demselben.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, den Cyangehalt in einer Lösung von Quecksilbercyanid mit Genauigkeit als Cyansilber bestimmen zu können, weil wie weiter unten erörtert werden wird, aus einer Menge von Cyanverbindungen das Cyan auf die Weise am sichersten abgeschieden und bestimmt wird, dass man es an Quecksilber bindet.

Es ist bekannt, das man aus der Lösung des Quecksilbercyanids das Cyan durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als Cyansilber nicht abscheiden kann. Es bildet mit dem Quecksilbercyanid einen krystallinischen Niederschlag, der in vielem Wasser auflöslich ist, und aus einer Verbindung beider Salze besteht. Es geht aber an, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber im Cyanid als Schwefelquecksilber zu fällen, und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln.

Wenn man die Lösung des Quecksilbercyanids mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, oder wenn man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet, so scheidet sich das Quecksilber als Schwefelmetall aus; dasselbe bleibt aber so fein suspendirt in der Flüssigkeit, dass es nicht möglich ist, es durch Filtration zu scheiden. Indessen durch Zusetzen von freier Säure oder von Ammoniak, so wie von Salzlösungen jeglicher Art, kann eine Abscheidung des Schwefelmetalls bewirkt und dasselbe leicht filtrirt werden. Es ist dann leicht, wenn man das gefällte Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filtrum sammelt, nach dem Trocknen die Menge des Quecksilbers mit Genauigkeit zu bestimmen. Durch die Lösung von 0,9935 Grm. des Salzes wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, und dann Salpetersäure hinzugesetzt; es wurden 0,9165 Grm. Schwefelquecksilber gefällt, die 0,7900 Grm. Quecksilber oder 79,53 Proc. entsprechen; der Berechnung nach enthält dasselbe 79,37 Proc.

Das Quecksilber wird aus der Lösung des Cyanids schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nach sehr kurzer Zeit durch phosphorichte Säure metallisch gefällt, so dass man auf diese Weise die Menge des Quecksilbers im Cyanid bestimmen kann. Hr. Hayes er-

hielt aus 1,202 Grm. des Quecksilbercyanids 0,9407 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,26 Proc. Es hat hierbei ein Verlust von einem Proc. Quecksilber statt gefunden, der aber wohl nur dadurch entstand, dass das metallische Quecksilber schwer zu sammeln ist.

Fügt man zu der Lösung des Quecksilbercyanids Chlorwasserstoffsäure und dann phosphorichte Säure, so fällt das Quecksilber als Chlorür und in der filtrirten Flüssigkeit ist nichts davon zu entdecken, aber nur wenn man das Ganze hat lange Zeit stehen lassen. Indessen so vollständig das Quecksilber aus anderen Lösungen durch phosphorichte Säure bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure als Chlorür ausgeschieden werden kann, und so sehr die Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür sonst zu empfehlen ist, so ist sie beim Quecksilbercyanid nicht anwendbar, und man erhält kein genaues Resultat und einen oft nicht unbeträchtlichen Verlust. Es wirkt die frei werdende Cyanwasserstoffsäure auf das erzeugte Quecksilberchlorür, und verwandelt dasselbe zum Theil in Quecksilber und in Chlorid, aus dem dann von Neuem durch den Einfluss der phosporichten Säure Chlorür entsteht. Das ausgeschiedene Chlorür enthält Spuren von Quecksilber, und kann durch dieselben oft schwach gräulich gefärbt sein, und diess um so mehr, je länger man das Ganze vor dem Filtriren stehen lässt; besonders aber, wenn man etwas erwärmt. Hr. Hayes erhielt daher aus 1,2586 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,0401 Grm. Quecksilberchlorür. Aber nachdem die filtrirte Flüssigkeit noch mehrere Tage gestanden hatte, hatte sich noch ein Niederschlag von 0,0954 Grm. Chlorür abgesetzt. Die Menge des Chlorürs entspricht nur 0,9651 Grm. Quecksilber oder 76,72 Proc. Aber das Chlorür enthielt deutlich etwas metallisches Quecksilber.

Fügt man zu einer Lösung von Quecksilbercyanid Kalihydrat und darauf phosphorichte Säure, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, so erfolgt keine Veränderung und keine Reduction zu Quecksilber, auch nicht nach langem Stehen [1]).

[1]) Es mag hier noch bemerkt werden, dass das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure abzuscheiden in Lösungen, die Jod enthalten, nicht gelingt. Löst man das Quecksilberjodid in Chlorwasserstoffsäure oder in Chlorkalium auf und verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, so scheidet durch phosphorichte Säure sich nur rothes, später auch gelbes Quecksilberjodid aus. Wendet man wenig Chlorwasserstoffsäure an, und setzt viel phosphorichte Säure hinzu, so fällt erst gelbes, dann rothes Jodid. Löst man das rothe Jodid in Jodkalium auf, so bleibt beim Zusetzen von phosphorichter Säure auch nach Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure das Ganze klar. Fügt man zu der Lösung des rothen Jodids in Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von Jod, die beim Zusetzen von phosphorichter Säure in noch grösserem Maasse stattfindet. Quecksilberchlorür wird bei Gegenwart von Jod bei diesen Gelegenheiten nie gebildet.

(Schluss folgt.)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

R. Fresenius.

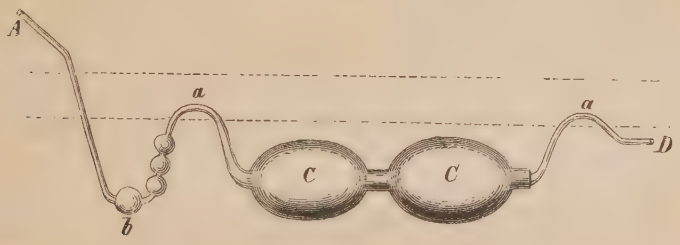
Bestimmung von Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen. L. Playfair und J. A. Wanklyn (Proceedings of the Royal Society of Edinburgh IV. 395 und deutsch mitgetheilt in den Annal. d. Chem. u. Pharm. 121. 101) stellen, indem sie sich auf Regnault's Versuche, nach welchen Wasserdampf in der Atmosphäre bei gewöhnlichen Temperaturen dieselbe Dampfdichte hat, wie Wasserdampf bei 100° C., und auf neue Versuche mit Alkohol und Aether beziehen, die Behauptung auf «die Gegenwart eines permanenten Gases wirkt auf einen Dampf so ein, dass sein Ausdehnungscoëfficient für Temperaturen, die seinem Verflüssigungspunkt nahe liegen, sich dem für die höchsten Temperaturen geltenden Ausdehnungscoëfficienten zu nähern strebt».

Gestützt hierauf bemerken die Verfasser, dass die Zumischung eines permanenten Gases dazu helfen könne, zwischen Fällen, wo einem Dampfe ein ungewöhnlich hoher Ausdehnungscoëfficient zukommt, und solchen, wo chemische Veränderung eintritt, unterscheiden zu lassen, — sowie, dass es möglich sei, durch Anwendung eines permanenten Gases auch Dampfdichten solcher Verbindungen zu bestimmen, welche sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, im Sieden erhalten lassen.

Bei Versuchen mit Substanzen, welche sich über ihren Siedepunkt erhitzen lassen, befolgen die Verfasser Gay-Lussac's Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte mit einer kleinen Modification. Vor Einführung des die abgewogene Substanz enthaltenden Glaskügelchens in den Apparat, wird nämlich trocknes Wasserstoffgas in die graduirte Röhre gebracht und mit allen Vorsichtsmaassregeln gemessen. Bei der nachherigen Berechnung wird das auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirte Wasserstoffvolum von dem, gleichfalls auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirten Volum der Mischung von Gas und Dampf abgezogen.

Wenn sich die Substanz nicht bis zu ihrem Siedepunkt erhitzen lässt, so wenden die Verf. ein Verfahren an, welches im Princip dem von Dumas ähnlich, aber in den Einzelheiten der Ausführung sehr davon verschieden ist. Dumas' Ballon mit ausgezogenem Halse wird durch zwei Kugeln, zusammen von etwa 300 CC. Räumlichkeit, ersetzt, die mit einander in Verbindung stehen und nach jeder Seite in eine enge Röhre ausmünden (Fig. 20).

Fig. 20.



An einer dieser engen Röhren sind einige kleine Erweiterungen geblasen (b); die andere ist einfach umgebogen (D). Der Apparat, dessen Gewicht 70 Grm. nicht übersteigen sollte, wird in trockner Luft gewogen und dann in ein Bad gebracht, in welchem er mittelst eines Retortenhalters bei der Verbindungsstelle zwischen den grossen Kugeln C und C festgehalten wird. Das Ende A, welches nach der einen Seite über das Bad hinaussteht, setzt man mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparat in Verbindung; das andere Ende D geht durch ein Loch an der entgegengesetzten Seite des Bades, welches mittelst Kitts wasserdicht verwahrt ist. Trocknes Wasserstoffgas wird durch die ganze Vorrichtung geleitet und entweicht bei D durch eine mittelst einer Kautschuk-Verbindung angefügte lange enge Röhre.

Das Bad wird nun zunächst mit warmem Wasser gefüllt, bis dieses die Umbiegungen a und a überdeckt. Die Verbindung mit dem Wasserstoff-Entwickelungsapparat wird dann für einen Augenblick unterbrochen, damit eine kleine Menge der Substanz bei A in den Apparat gebracht werden könne. Die Substanz, welche die kleine Kugel b höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf, wird in dem Wasserstoffstrom theilweise verflüchtigt und kommt als Dampf in den Theil CC des Apparats. Während dieser ganzen Zeit wird die Temperatur des Bads in allen Theilen desselben durch stetes Umrühren gleichförmig und in sehr langsamem Steigen erhalten. Hat man sich der Temperatur, für welche eine Bestimmung gemacht werden soll, bis auf einige Grade genähert, so wird der Wasserstoffstrom fast unterbrochen, so dass die Kugeln C und C weniger Dampf enthalten, als bei der Zuschmelztemperatur das Gas vollständig sättigt. Man lässt nun das Wasser aus dem Bade, durch Oeffnen eines am Boden desselben befindlichen grossen Zapfens, abfliessen, bis die Umbiegungen a und a frei von Wasser, die Kugeln C und C aber noch davon bedeckt sind. Sobald nun der Wasserstoffstrom ganz unterbrochen ist, schmilzt man mit einer Löthrohrflamme den Apparat bei a und a ab. Die Temperatur des Bades und der Barometerstand sind hierbei zu beobachten. Nach dem Reinigen wird der Apparat (welcher nun aus drei Theilen besteht, nämlich dem zugeschmolzenen Theile CC und den beiden Enden b und D) gewogen.

Die Räumlichkeit des Apparats wird gefunden, indem man ihn vollständig mit Wasser füllt und wiegt; aber vorher muss das Volum des beim Zuschmelzen darin enthaltenen Wasserstoffs ermittelt werden. Bricht man eins der Enden unter Wasser ab, so erhebt sich dieses in die Kugeln, und nach einiger Zeit ist die ganze Menge des Dampfs absorbirt, während der Wasserstoff zurückbleibt. Die Kugeln müssen nun, ohne dass ihre Temperatur sich ändert, aus dem Wasser genommen und mit dem in sie eingetretenen Wasser gewogen werden. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem der mit Wasser ganz gefüllten Kugeln gibt das Gewicht in Grammen, welches das Volum des eingeschlossenen Wasserstoffs in Cubikcentimetern ausdrückt; der Druck ist der Barometerstand minus der in die Kugeln eingetretenen Wassersäule; die Temperatur ist die des Wassers.

Es folgt hier als Beispiel die Bestimmung der Dampfdichte des Alkohols bei 30° unter dem Siedepunkt desselben:

Barometerstand (bei 0°)	763,09	MM.
Temperatur im Wagekasten	7,5°	C.
Gew. d. Apparats in trockener Luft . . .	69,959	Grm.

Temp. beim Zuschmelzen	48°	C.
Gew. d. Apparats + Wasserstoff + Dampf	69,5275	Grm.
Gew. d. Apparats + Wasser (bei 5,2° C.) .	191,76	Grm.
Gew. d. mit Wasser gefüllten Apparates . .	545,36	Grm.
Höhe der Wassersäule	122	Mm.

Hieraus folgt:

Vol.[1]) d. Wasserstoffs + Dampfs :	406,43	CC.	entspr.	0,1695	Grm.
Vol. d. Wasserstoffs	341,27	„	„	0,0306	„
	65,16	„		0,1389	„

65,16 CC. Alkoholdampf wiegen also 0,1389 Grm.
65,16 „ Luft „ aber 0,0843 „ :

es ist mithin die Dampfdichte des Alkohols $= \frac{0,1389}{0,0843} = 1,648$.

Die Verf. sind mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. Auf den Satz, dass sich Säulen verschiedener Flüssigkeiten das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen im umgekehrten Verhältnisse ihrer specifischen Gewichte stehen, gründen sich viele Vorschläge, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen. Bei dem ältesten Apparate (dem Saug- oder Pump-Aräometer) wird an den 2 an vertikaler Scala befestigten Röhren, welche oben communiciren, mittelst einer kleinen Handluftpumpe gesaugt. Mehrere von den später vorgeschlagenen Apparaten sind nur Modificationen jenes ursprünglichen. Eine der einfachsten ist die, welche Mohr (Lehrbuch der pharmaceutischen Technik 1847. 289) angegeben hat; bei dieser wird das Saugen mittelst eines Kautschukballons bewerkstelligt. Der neuerdings von A. Bertin (Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 5. 33) empfohlene Apparat, dem er den Namen hydrostatischer Dichtigkeitsmesser gibt, unterscheidet sich von den früheren dadurch, dass das Saugen mit dem Munde bewerkstelligt wird, und dass man die Flüssigkeitshöhen mittelst eines Quetschhahnes leicht reguliren kann. — An einem vertikalen Brettchen sind zwei gleich lange und gleich weite Glasröhren befestigt, welche oben durch eine bügelförmig gebogene Messingröhre luftdicht mit einander verbunden sind. In der halben Länge dieser Messingröhre ist in einen seitlichen Röhrenansatz eine abwärts gehende Glasröhre eingekittet, auf welcher eine mit einem Quetschhahne versehene Kautschukröhre sitzt. An das untere Ende dieser letzteren steckt man eine etwas nach vorn gebogene Saugröhre.

---

[1]) Auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt.

Die eine der beiden Glasröhren taucht in destillirtes Wasser, die andere in die Flüssigkeit, deren Dichtigkeit zu bestimmen ist. Die Durchschnittsfläche des Wassergefässes ist 400 mal grösser, als die der in dasselbe tauchenden Glasröhre, so dass beim Aufsteigen des Wassers in der Röhre das äussere Niveau nahezu constant bleibt. Die Durchschnittsfläche des Flüssigkeitsgefässes ist hingegen bedeutend kleiner; bei dem Apparate des Verfassers ist sie nur 50 mal grösser als die der Röhre; es fällt daher das Niveau um 2 Mm., wenn die Flüssigkeit in der Röhre um 100 Mm. aufsteigt. Neben jeder Röhre befindet sich eine Scala, deren Theilstriche je 2 Mm. von einander entfernt sind. Am unteren Ende dieser parallellaufenden Scalen befinden sich Blättchen aus Platin oder Elfenbein, deren unteres spitziges Ende an der für die Aufnahme des Wassers bestimmten Röhre um 100 Theilstriche, an der für die zu untersuchende Flüssigkeit um 98 Theilstriche von dem hundertsten Theilstriche der Scala entfernt ist.

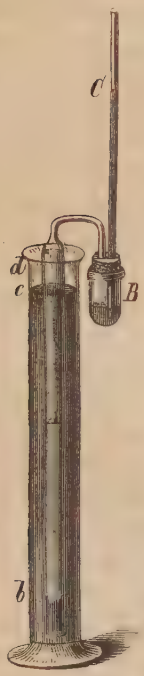
Beim Gebrauche füllt man die Gefässe mit destillirtem Wasser und zu prüfender Flüssigkeit bis an die Spitzen der Blättchen, öffnet den Quetschhahn, zieht durch Aussaugen der Luft die Flüssigkeiten in den Röhren empor, schliesst den Quetschhahn und lässt dann die Flüssigkeiten durch sanftes Reguliren des Hahns wieder so weit sinken, dass die zu untersuchende Flüssigkeit genau am Theilstriche 100 steht. Die entsprechende Höhe der Wassersäule, getheilt durch 100, drückt sodann die zu bestimmende Dichtigkeit aus. Nach beendigtem Versuche wird das Flüssigkeitsglas durch ein Wassergefäss ersetzt, und die Röhre durch eine mehrmals aufsteigende Wassersäule ausgewaschen. Die Differenzen, welche Bertin erhielt, als er verschiedene Flüssigkeiten einerseits mittelst des beschriebenen Apparates, andererseits mittelst des Fläschchens prüfte, schwankten in den Grenzen ± 0,003, nur einmal wurde — 0,004 erhalten.

Auch der folgende, von H. Schiff (Annal. d. Chem. u. Pharm. 121. 82) empfohlene Apparat beruht auf derselben Basis; er zeichnet sich dem Bertin'schen gegenüber dadurch aus, dass er die Bestimmung des specifischen Gewichtes auch dann ermöglicht, wenn nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen, und dass er auch auf geschmolzene Substanzen leicht anwendbar ist.

Die 8—10 Mm. weite Röhre A (Fig. 21) wird mit einer eingeätzten Theilung versehen und an dem einen Ende zu einer wenige Millimeter weiten Röhre ausgezogen. Letztere wird U-förmig umgebogen und mittelst eines guten Korkes mit dem etwa 5 Centimeter langen Röhrchen B verbunden. Der Kork enthält in einer zweiten Durchbohrung die 5 bis

7 Mm. weite Röhre C, welche die gleiche Theilung trägt wie die Röhre A. Eine solche Vorrichtung, für welche H. Schiff den Namen «Densimanometer» vorschlägt, erlaubt, mit weniger als 2 CC. Flüssigkeit eine auf 2 Decimalen genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes auszuführen. Man füllt die Flüssigkeit in B ein und taucht dann die Röhre A in den mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder; die in B enthaltene Flüssigkeit wird in C und eine kleine Säule Wassers in A emporsteigen. Man liest dann die Höhen der beiden sich das Gleichgewicht haltenden Flüssigkeitssäulen bc und BC ab und erhält durch die Division $\frac{bc}{BC}$ das specifische Gewicht der in B eingefüllten Flüssigkeit.

Fig. 21.



Die Apparate Schiff's haben eine Theilung in $^3/_4$ Mm., so dass 3 Decimeter 400 Theilstriche enthalten. Ein Ablesungsfehler von einem ganzen Theilstrich bedingt somit nur einen Fehler von 0,0025 der ganzen Grösse. Erfahrungsmässig verursachten aber die Ablesungsfehler, selbst bei Flüssigkeiten, welche wegen starker Lichtbrechung oder dunkler Farbe die Ablesung erschwerten, selten eine um mehr als $\pm$ 0,002 von den Pyknometerbestimmungen betragende Abweichung.

Soll die Bestimmung des Schmelzpunktes einer Substanz mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben im geschmolzenen Zustande verbunden, oder das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden, so führt man durch eine dritte Durchbohrung des Korks ein Thermometer in B ein. — Der luftdichte Verschluss des Korks wird dadurch befördert, dass man denselben durch zeitweiliges Einreiben mit syrupdickem Glycerin stets etwas feucht erhält.

Ueber die Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes feuchter Niederschläge. Bekanntlich hat Mêne (Compt. rend. XLVI. 1268, — J. pr. Ch. 74. 445) eine Methode vorgeschlagen, das absolute Gewicht feuchter Niederschläge dadurch zu bestimmen, dass man den Niederschlag noch feucht in ein Stöpselglas bringt, welches dann mit Wasser (oder der anderen, den Niederschlag feuchtenden Flüssigkeit) gefüllt und gewogen wird. Die Differenz zwischen diesem Gewichte und

dem des mit Wasser gefüllten soll das Gewicht des Niederschlages geben. Bei diesem Verfahren ist das Gewicht der Flüssigkeit unberücksichtigt gelassen, welche von dem Niederschlage verdrängt wird. Kopp hat darauf im Jahresbericht von Kopp und Will für 1858 Seite 4 sofort aufmerksam gemacht. — Ob Mêne bei Ausführung seiner Methode das specifische Gewicht wirklich nicht berücksichtigt hat, wie es dem Wortlaute nach der Fall sein würde, oder ob nur die Beschreibung des Verfahrens mangelhaft ist, lasse ich dahingestellt. — Bei einer Kritik dieser Methode prüfte Fr. Mohr (Pogg. Annal. 112. 420) den Werth der Mêne'schen Methode, natürlich unter Berücksichtigung des Gewichtes der von dem Niederschlage verdrängten Wassermenge. Er weist zuerst nach, dass man nach dem Mêne'schen Verfahren allerdings das absolute Gewicht eines eingetauchten Körpers finden könne, wenn sein spec. Gewicht bekannt ist, wie umgekehrt dieses, wenn das absolute Gewicht bekannt ist, zeigte aber zugleich, dass man so das absolute Gewicht nur bei spec. schweren, das specifische Gewicht dagegen nur bei spec. leichten Körpern vortheilhaft bestimmen könne. Er hält das Verfahren bezüglich der Analyse für regulinische Metalle zulässig, aber nicht empfehlenswerth, zur Bestimmung des Chlorsilbers, schwefelsauren Baryts, oxalsauren Kalks aber für wenig sicher oder unzulässig, ausser vielleicht für technische Operationen. — Dass es in der That für letztere, z. B. zur Gewichtsbestimmung grosser Mengen Schlammes von schwefelsaurem Bleioxyd, vortheilhaft angewendet werden könne, zeigt Ferd. Mayer (Chem. News 1861. No. 84). Er bedient sich eines grösseren, mit einer Marke versehenen Eimers und gibt für die Berechnung des absoluten Gewichtes folgende Regel: Wäge den feuchten Niederschlag in dem markirten Gefässe, nachdem es bis zur Marke mit Wasser gefüllt worden, ziehe das Gewicht des mit destillirtem Wasser allein in gleicher Art gefüllten Gefässes von dem ersteren Gewichte ab, theile die Differenz durch die Zahl, welche erhalten wird, wenn man von dem spec. Gewichte der fraglichen Substanz das des Wassers (1) abzieht und addire den Quotient (das Gewicht des durch den Niederschlag verdrängten Wassers) zu der obigen Gewichtsdifferenz.

Fleck (Pogg. Annal. 113. 160) hat sich mit derselben Aufgabe beschäftigt, aber versucht, das specifische und absolute Gewicht gleichzeitig zu bestimmen, indem er den Niederschlag nach einander in zwei Flüssigkeiten von verschiedenem, aber anderweitig bestimmtem specifischen Gewichte wog. Das absolute Gewicht bei unbekanntem spec. Gewichte wird hierbei aus dem Gewichtsunterschiede des dem Volumen des Körpers gleichen Volumens beider Flüssigkeiten abgeleitet. Da aber

die spec. Gewichte der dabei in Frage kommenden Flüssigkeiten wenig von einander abweichen, so wird, wie diess Mohr in einer zweiten Abhandlung (Pogg. Annal. 113. 656) nachwies, die Bestimmung des absoluten Gewichtes sehr unsicher. Auch in Betreff des specifischen Gewichtes kam Fleck zu dem durchaus unmöglichen Resultate, dass das gefällte Chlorsilber nur ein spec. Gew. 1,1—1,08 habe, dessen Unrichtigkeit man schon einfach daraus ersieht, dass es ja alsdann in einer Flüssigkeit von 1,1 spec. Gewichte schwimmen müsste (Mohr a. a. O. S. 657). Neuerdings hat Piotrowski (Pogg. Ann. 114. 591) den Gegenstand wiederum behandelt. Er erzeugt den Niederschlag, dessen Gewicht erforscht werden soll, in einem grösseren Pyknometer, füllt nach Entfernung der Luftblasen den Pyknometer mit destillirtem Wasser voll, wägt, filtrirt, füllt mit dem Filtrat ein kleineres Pyknometer und bestimmt das spec. Gewicht der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Kennt man nun aus der zur Darstellung des Niederschlages verwendeten Substanz das absolute Gewicht desselben, so kann man aus den ermittelten Daten das specifische Gewicht, — kennt man dagegen das specifische Gewicht, so kann man aus jenen das absolute des Niederschlages berechnen. Der Verfasser fand so als spec. Gewicht des frisch gefällten schwefelsauren Baryts 4,88 und 4,95, während das des Schwerspathes nur 4,5 ist.

Den Schluss, den derselbe daraus zieht, es sei demnach der frisch gefällte schwefelsaure Baryt dichter als der Schwerspath, kann ich nicht für berechtigt halten, da es bekannt ist, dass ein Niederschlag, den man in Chlorbaryumlösung durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron erzeugt hat (so war derselbe dargestellt worden), vor dem Auswaschen nicht als reiner schwefelsaurer Baryt betrachtet werden kann, sondern dass ihm Alkalisalze anhaften, welche nur durch sorgfältigstes Auswaschen sich mit Mühe entfernen lassen (vergl. diese Zeitschr. I. 80).

Bei Bestimmung des absoluten Gewichtes von Baryt legte der Verfasser das zuvor gefundene spec. Gewicht zu Grund und erhielt so allerdings ein ganz befriedigendes Resultat. Ich bin aber überzeugt, dass diess nur der Fall war, weil die Umstände, unter denen bei diesem Versuche die Ausfällung des schwefelsauren Barytes geschah, denen ganz ähnlich waren, die bei der Bestimmung des spec. Gewichtes des schwefelsauren Barytes obgewaltet hatten; wären dagegen diese Umstände irgend andere gewesen (und bei wirklichen Analysen werden sie stets von einander abweichende sein), so würde sich das in Rechnung gebrachte spec. Gewicht als für den neuen Fall weniger zutreffend erwiesen haben und das Resultat wäre somit unrichtiger geworden.

Bei Versuchen, nach der gedachten Methode Silber als Chlorsilber zu bestimmen, wurde durchschnittlich ein Fehler von — 0,348 Proc. auf 29,098 Proc. Ag erhalten, bei Zugrundelegung des spec. Gewichts 5,5 für Chlorsilber, — bei Bestimmung von Quecksilberoxyd betrug der Fehler — 0,134 Proc. auf 73,801 Quecksilber.

Ich kann die Ansicht des Verfassers, dass in dieser Methode eine wesentliche Erleichterung und Beschleunigung der Analyse liege, in keiner Weise theilen.

Trennungswirkungen durch Papier. Taucht man nach Schönbein (Pogg. Annal. 114. 275) Streifen weissen ungeleimten Papiers in verdünnte wässrige Lösungen so lange eine Linie weit ein, bis sie einen Zoll hoch capillar benetzt sind, so findet man mit wenigen Ausnahmen, dass das Wasser den gelösten Substanzen auf capillarem Wege mehr oder weniger vorauseilt; so wird z. B. das auf angegebene Art mit Kalilösung von 1 Proc. KO-Gehalt capillar benetzte Papier in Curcumatinctur getaucht nur in den unteren sieben Zehnteln braunroth, während die drei oberen sich rein gelb färben. Aehnlich verhält sich Natron- und Lithionlösung, bei Barytwasser reagiren nur die unteren drei Zehntel und bei Strontian- und Kalklösung nur der unterste zehnte Theil alkalisch; ähnlich verhalten sich die Lösungen verdünnter Säuren, nur bei verdünnter Phosphorsäure wurde ein solches Vorauseilen des Wassers nicht beobachtet. Auch bei vielen Salzen findet ein ähnlicher Vorgang Statt, so erweist sich bei einem durch Eisenchloridlösung von 1 Proc. Salzgehalt capillar benetzten Papierstreifen nur die untere Hälfte eisenhaltig. Aehnlich verhalten sich Lösungen von salpetersaurem Cadmium-, Blei- und Silberoxyd, von Kupfervitriol und unterchlorigsaurem Kalk, während bei Brechweinstein und Jodkalium kein oder fast kein Vorauseilen des Wassers zu bemerken ist. — Sind in einer Flüssigkeit verschiedene Körper gelöst, so eilt auch von diesen öfters einer dem andern voraus. Taucht man z. B. einen Papierstreifen in eine Lösung von 2 Proc. Jodkalium- und 1 Proc. Kali-Gehalt, so enthält die alleroberste Schicht nur Wasser, die folgende bis zur Hälfte nur Jodkalium und nur die untere Hälfte Kali und Jodkalium, wie sich erkennen lässt, wenn man den Streifen in ozonisirte Luft bringt, in welcher nur die reines Jodkalium enthaltende Zone gebläut wird. — Auch bei gelösten Farbstoffen bemerkt man solche Trennungswirkungen.

Da man bei analytischen Operationen öfters von einer gemessenen Quantität einer trüben Flüssigkeit einen Theil durch ein trocknes Filter abfiltrirt, um in einem aliquoten Theil des Filtrates den oder jenen Be-

standtheil zu bestimmen, so sind obige Thatsachen auch für die Analyse von grossem Interesse, denn sie zeigen, dass die Voraussetzung, das Filtrat sei mit der Lösung vor dem Filtriren identisch, oft nicht ganz richtig ist; vergleiche auch die Bemerkung von Prof. Al. Müller S. 149, welcher dieser Wirkung des Filtrirpapiers auf Barytwasser bereits festgestellt hat.

Trockenapparat für Laboratorien. R. Jacobi (Dingler's polyt. Journal 162. 358) beschreibt einen Trockenapparat von besonderer Construction. In einem cylindrischen Gefässe wird Wasser erhitzt, welches durch eine zweckmässige Vorrichtung mit Hülfe einer Sturzflasche auf constantem Niveau erhalten wird. Die Dämpfe umgeben einen Blechcylinder, in welchen von oben ein zweiter eingesetzt wird. In Letzterem befinden sich die zu trocknenden Substanzen etagenweise übereinander. Das Ganze ist von einem Mantel umgeben, der mit dem inneren Raume in Communication gesetzt werden kann. Durch die Erwärmung der Luft in diesem Mantel entsteht ein den Trockenraum durchströmender, regulirbarer Luftzug. In Betreff der Details muss ich auf die Originalabhandlung und die dieser beigegebene Zeichnung verweisen, da sie ohne letztere nicht erläutert werden können.

Bad für höhere Temperaturen E. Reynolds (Chem. News 1861. No. 106. S. 319) empfiehlt zur Füllung von Trockenbädern Mischungen von Glycerin mit Wasser und theilt mit, dass eine Mischung von 1 Vol. Glycerin und 6 Vol. Wasser bei 103,3° C., von 1 Vol. Glycerin und 1 Vol. Wasser bei 110° C. siedet. In einer siedenden Mischung von 3 Vol. Glycerin und 1 Vol. Wasser stieg die Temperatur eine Zeit lang und blieb bei 121° C. constant. Bei grösserer Concentration entweicht Akrolëin.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Ueberchlorsaures Rubidiumoxyd. Bekanntlich kann man sich der Ueberchlorsäure zur Erkennung und Abscheidung des Kali's bedienen, mit welchem sie ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet. H. Lougui-

nine (Annal. der Chem. u. Pharm. 121. 123) hat gefunden, dass das überchlorsaure Rubidiumoxyd noch weit schwerer löslich ist, als das entsprechende Kalisalz, denn während 1 Th. des letzteren bei 21,3° C. 57,9 Theile Wasser zur Lösung erfordert, gebraucht 1 Theil von jenem 92,1 Theile Wasser. Das überchlorsaure Rubidiumoxyd stellt ein sandiges Pulver dar, das unter dem Mikroskop als aus kleinen, harten, glänzenden, undeutlich ausgebildeten Krystallen bestehend erscheint. Es ist wasserfrei, schmilzt beim Erhitzen leicht und zersetzt sich schon in der schwächsten Glühhitze vollständig in Sauerstoff und Chlorrubidium.

Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron. Scherer (Gelehrte Anzeigen der k. Bayrischen Academie vom 31. August 1859) schlug vor, Eisenoxyd in der Art zu bestimmen, dass man auf die Chloridlösung titrirtes unterschwefligsaures Natron einwirken lässt, bis ein einfallender Tropfen der Lösung des letzteren keine violette Färbung mehr hervorbringt. Fr. Mohr (Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 260), welcher diese Methode prüfte, fand, dass wenn die Reaction nach den äusseren Erscheinungen als beendigt anzusehen ist, unterschwefligsaures Natron schon in ansehnlicher Menge vorwaltet. Als er diese überschüssige Menge mittelst Jodlösung bestimmte, erhielt er Resultate, welche nicht befriedigten. Er sagt darüber:

«Wenn ich auch mit Herrn Dr. Scherer über die Titerbeständigkeit des unterschwefligsauren Natrons ganz übereinstimme, so hat diess Salz doch den Nachtheil, dass es sich nicht zu einer Restanalyse in diesem Falle eignet, weil es von freien Säuren und bei dem unvermeidlichen Erwärmen zersetzt wird».

Bekanntlich wurde Fr. Mohr hierdurch veranlasst, die Reduction nach der Duflos'schen Methode mit Jodkalium zu bewerkstelligen und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron zu bestimmen.

Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Eisenoxydlösungen sind neue Versuche von H. Kremer in Landolt's Laboratorium angestellt und von Ersterem in seiner Inauguraldissertation, von Letzterem im Journ. f. prakt. Chem. 84. 339 mitgetheilt worden. Das wesentlich Neue besteht darin, dass bei gewöhnlicher Temperatur zwar, wie bekannt, verdünnte Salzsäure, nicht aber verdünnte Essigsäure und eben so wenig verdünnte Salzsäure nach Zusatz von essigsaurem Natron, unterschwefligsaures Natron zersetzt, und dass in Folge dessen eine Titrirung des überschüssigen unterschwefligsauren Natrons leicht ausführbar wird. — Der Beweis jenes Verhaltens ergibt sich aus den folgenden Versuchen. — Es wurde eine verdünnte Salzsäure und Essigsäure von

aequivalenter Stärke hergestellt, und zwar enthielt die erstere in 100 CC. 0,153 Grm. HCl, die zweite 0,252 Grm. $C_4H_4O_4$. Von jeder wurden 150 CC. mit 5 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron versetzt, und nach Verfluss nachstehend angegebener Zeiten mit Jodlösung auf bekannte Weise titrirt. Bei einer dritten Versuchsreihe fügte man zu je 150 CC. Salzsäure zuerst einen Ueberschuss von essigsaurem Natron. Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 15° C. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

5 CC. unterschwefligsaures Natron erforderten ohne Zusatz von Säure 16,8 CC. Jodlösung.

	Verbrauchte CC. Jodlösung nach				
	1/4	1/2	1	2	5 St.
1. Salzsäure	17,4	17,5	18,2	18,6	18,2
2. Essigsäure	16,8	16,8	16,8	16,8	17,2
3. Salzsäure mit essigsaurem Natron	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8

Bei 1. war schon nach 10 Minuten schwache Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel bemerklich, bei 2. zeigte sich erst nach Verfluss von 3 Stunden eine leichte Trübung, 3. war nach 5 Stunden noch vollkommen klar.

Gestützt auf diese Ergebnisse wurde jetzt die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Eisenchloridlösung untersucht, nachdem letzterer soviel essigsaures Natron zugesetzt worden, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds erschien, dann wieder tropfenweise verdünnte Salzsäure bis eben zum Verschwinden derselben. In 150 — 200 CC. Flüssigkeit waren 0,006301 Eisen oder 0,01828 Eisenchlorid enthalten. Man setzte eine überschüssige Menge unterschwefligsaurer Natronlösung (im Liter 20,956 Grm. Salz enthaltend) zu. Die sofort eintretende dunkelviolette Färbung war bei gewöhnlicher Temperatur nach Verfluss von 3—8 Minuten verschwunden und Schwefelcyankalium zeigte kein Eisenchlorid mehr an. Es wurde nun Stärke zugesetzt und mit Jodlösung die Menge des überschüssigen unterschwefligsauren Natrons bestimmt. 5 Versuche lieferten statt 100 Eisen 100,3 — 100,3, — 99,9, — 100,1, — 99,9.

Die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Eisenchlorid erfolgt genau nach dem Schema: $Fe_2Cl_3 + 2NaO, S_2O_2 = 2FeCl + NaO, S_4O_5 + NaCl$, — sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen vor sich. Die Dauer der bräunlich-violetten Färbung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, hauptsächlich aber nach dem Wärmegrade derselben, sie wird durch Erhöhung der Temperatur wesentlich verkürzt. Es ist rathsam 25° nicht zu überschreiten, da sonst

die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch die freie Säure zu sehr begünstigt wird, und nicht unter 15° zu bleiben, da sonst die Reduction zu langsam eintritt. — Verdünnung, so lange sie in gewissen Grenzen bleibt, ist ohne Nachtheil, enthält aber eine Eisenchloridlösung weniger als 0,00012 Grm. in 1 CC., so fallen die Resultate sehr merklich zu niedrig aus. — Andererseits ist auch zu bedeutende Concentration des Eisenchlorids, d. h. von mehr als 0,01 Grm. Eisengehalt in 1 CC., zu vermeiden, weil sonst die nach dem Zusatze des essigsauren Natrons frei gewordene Essigsäure nicht die nöthige Verdünnung erhält, bei der sie auf das unterschwefligsaure Natron keine Einwirkung mehr ausübt. Flüssigkeiten von 0,005 bis 0,00025 Grm. Eisengehalt in 1 CC. gaben immer befriedigende Resultate. — Anwesenheit von etwas Schwefelsäure ist ohne Nachtheil, ist aber die Menge der Schwefelsäure bedeutend, so werden die Resultate schwankend.

Die Ausführung der Methode ist somit folgende:

Die zu prüfende Eisenverbindung wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gelöst, wobei man durch längeres Erwärmen jede Spur von Chlor austreibt und zugleich die freie Säure möglichst entfernt. Nachdem man mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt hat, wird von der Flüssigkeit eine Anzahl CC. abgemessen, mit essigsaurem Natron versetzt, bis eben roth, dann wieder mit verdünnter Salzsäure, bis die rothe Farbe eben verschwunden. (Sollte die Eisenlösung sehr viel freie Säure enthalten, so stumpft man deren grössten Theil vor Zusatz des essigsauren Natrons mit Ammon ab.) Man verdünnt jetzt noch mit Wasser, wobei man sich zu hüten hat, dass nicht der Eisengehalt unter 0,016 in 100 CC. sinkt, und fügt eine gemessene Menge einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu. Sobald die eingetretene dunkle Färbung verschwunden, wirft man ein Körnchen Schwefelcyankalium hinein. Entstehen noch rothe Streifen, ein Zeichen, dass die Reduction noch nicht beendigt, so fügt man noch einige CC. unterschwefligsaures Natron zu. Der Ueberschuss desselben wird schliesslich nach Zusatz von Stärkekleister mit Jodlösung bestimmt. Durch besonderen Versuch ist natürlich die Relation zwischen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons und der Jodlösung festzustellen. Am bequemsten verwendet man eine Lösung von 24,8 Grm. ($^2/_{10}$ Aeq.) krystallisirtem unterschwefligsauren Natron im Liter und eine Jodlösung, welche etwa 5 Grm. mit Hülfe von Jodkalium gelöstes Jod im Liter enthält. Jeder CC. desjenigen unterschwefligsauren Natrons, welches sich mit dem Eisenchlorid umgesetzt hat, entspricht alsdann 0,0056 Eisen. Die mitgetheilten Bestimmungen von Eisen in einem Eisenstein gaben

Resultate, welche zwischen 67,5 (Minimum) und 68,0 (Maximum) schwankten. In Clavierdraht wurde 100,3, — 99,9, — 100,0 Eisen gefunden, was mich, da derselbe doch immer wenigstens 0,3 Proc. Kohlenstoff etc. enthält, etwas befremdet.

Trennung des Mangans von Eisenoxyd, Erden und alkalischen Erden. Möller (Annal. der Chem. u. Pharm. 120. 243) bediente sich bei der Analyse des Tritomits von Brevig, eines Silicates, welches Kali, Natron, alle alkalischen Erden, Thonerde, Yttererde, Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd, Eisen- und Manganoxydul, Tantalsäure (?) und Zinnoxyd enthält, zur Abscheidung des Mangans der folgenden, eigenthümlichen, von Bunsen angegebenen Methode. Das Mineral wurde durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen, und im Filtrat von der Kieselsäure wurde Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die von Zinn befreite Flüssigkeit wurde eingedampft, um den Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, der Rückstand in Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure wieder gelöst und eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Magnesia-Ceroxyd zugesetzt. Hierdurch wurde Manganhyperoxyd gefällt, die Fällung war aber nicht vollständig; nachdem das niedergeschlagene Manganhyperoxyd abfiltrirt war, wurde die Lösung durch Abdampfen etwas concentrirt und die Fällung wiederholt. Die Lösung war jetzt durchaus manganfrei, aber mit dem Mangan waren kleine Mengen Ceroxyd und Kieselsäure niedergeschlagen, welche durch Behandeln mit resp. Oxalsäure und Flusssäure entfernt wurden. In dieser Weise ergaben sich 0,34 Proc. Mangan, während auf dem gewöhnlichen Wege, wo kleine Mengen Mangan in so viele Niederschläge hineingehen und die genaue Bestimmung desshalb etwas unsicher bleibt, nur 0,27 Proc. gefunden wurden.

Löslichkeit des Chlorsilbers in Salpetersäure. Carius (Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861. 637) theilt am Schlusse seiner Abhandlung «über Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen» (siehe Abth. III. des Berichts) mit, dass selbst ein sehr grosser Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd die Löslichkeit des Chlorsilbers nicht merklich erhöhe, dass dagegen Chlorsilber sehr erheblich gelöst werde von einem grossen Ueberschuss auch sehr verdünnter freier Salpetersäure. Er räth desshalb bei Chlorbestimmungen durch Silberlösung freie Salpetersäure durch kohlensaures Natron abzustumpfen.

Jch säume nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass diese Angaben im directesten Widerspruche mit denen G. J. Mulder's (die Silber-

Probirmethode, aus dem Holländischen von Chr. Grimm. Leipzig bei J. J. Weber 1859, Seite 24 ff.) stehen, welcher auf's Bestimmteste angibt: a) dass zwar starke Salpetersäure Chlorsilber in geringem Grade löst, dass aber b) Chlorsilber in Wasser und in verdünnter Salpetersäure fast in gleichem Grade unlöslich ist, indem sich $^1/_{2000000}$ Silber weder in dem einen noch in dem andern Fall mehr entdecken lässt, während man $^1/_{1000000}$ in beiden Fällen nachweisen kann. — dass endlich c) Chlorsilber sich in den salpetersauren Salzen von Natron, Kali, Kalk, Magnesia und Ammon löst. Diese Löslichkeit, sagt er, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht bedeutend, sie nimmt aber beim Erwärmen in solchem Grade zu, dass in höherer Temperatur vollkommen klare Lösungen beim Erkalten durch ausgeschiedenes Chlorsilber stark getrübt werden.

Bekanntlich beruht auch die von Mulder ermittelte Thatsache, dass bei der Gay-Lussac'schen Silberprobe ein Punkt (der neutrale Punkt) eintritt, bei welchem sowohl Silberlösung als Kochsalzlösung trübend wirkt, auf der lösenden Wirkung, welche salpetersaures Natron auf Chorsilber ausübt (a. a. O. S. 37). Diese lösende Wirkung wird aufgehoben, wenn salpetersaures Silberoxyd im Ueberschusse zugegen ist (a. a. O. Seite 99).

Man erkennt somit, dass die von Carius bei Chlorbestimmungen empfohlene Neutralisation freier Salpetersäure durch kohlensaures Natron, wenn sie unschädlich sein soll, durchaus einen genügenden Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd voraussetzt. Ob ein solches Neutralisiren anzurathen ist oder nicht, hängt übrigens davon ab, ob in Betreff des Verhaltens der verdünnten Salpetersäure zu Chlorsilber Carius oder Mulder Recht hat.

Verhalten der Oxyde des Zinns und Antimons zu Zinnchlorür. Fremy hat angegeben, dass die gelbe Färbung, welche durch Einwirkung von Zinnchlorürlösung auf Metazinnsäure entsteht, dazu dienen könne, diese von Antimonsäure zu unterscheiden. H. Schiff (Annal. der Chem. u. Pharm. 120. 55) fand diese Angabe nicht bestätigt. Nach ihm zeigen die Oxyde des Zinns und Antimons und ihre Hydrate folgendes Verhalten zu Zinnchlorürlösung.

Metazinnsäurehydrat wird durch Zinnchlorürlösung sogleich schon bei gewöhnlicher Temperatur orangegelb, es bildet sich $SnO, 6\,SnO_2 + 4aq$. — Entwässerte Metazinnsäure färbt sich, mit Zinnchlorürlösung in Berührung, sogleich grau, nach längerer Zeit, besonders beim Erwärmen, schmutzig chocoladebraun. Diese Farbe ändert

sich nicht weiter. Die Verbindung enthält auf 1 Aeq. SnO 20 Aeq. SnO_2. — Aus Zinnchlorid gefälltes Zinnoxydhydrat gibt mit Zinnchlorür ebenfalls eine gelbe Verbindung, ganz so aussehend, auch — wenigstens in Betreff des Verhältnisses von $SnO : SnO_2$ — eben so zusammengesetzt, wie die aus Metazinnsäurehydrat dargestellte. — Antimonoxyd wird durch Zinnchlorürlösung nicht gelb gefärbt. Antimonsäurehydrat (aus Chlorid durch Wasser gefällt) färbt sich bei mittlerer Temperatur mit Zinnchlorür gelb, bei 80° nimmt die Verbindung (SnO, SbO_5 + 2 aq.) allmählich die Farbe des Ziegelmehls an. Wasserfreie Antimonsäure wird durch Zinnchlorürlösung nur sehr wenig dunkler gefärbt. Die entstehende gelbe Verbindung enthält Zinnoxydul und Wasser, wurde aber nicht genauer untersucht.

Die genannte Reaction kann somit zwar dazu dienen, Zinnsäure- und Zinnoxydhydrat, sowie Antimonsäurehydrat von wasserfreier Zinnsäure, wasserfreier Antimonsäure und Antimonoxyd zu unterscheiden, nicht aber zur Unterscheidung jener Hydrate.

Zur Arsenprobe von Reinsch. Die Seite 220 mitgetheilte neue Beobachtung von Reinsch, dass schweflige Säure in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten in Siedehitze auf Kupfer wirkend, auf diesem einen Anflug hervorruft, der dem durch Arsen bewirkten täuschend ähnlich ist, zeigt, wie vorsichtig man bei der Arsenprobe in Betreff der Prüfung der Salzsäure sein muss, welche leicht Spuren von schwefliger Säure enthalten kann, sie weist ferner auf's Deutlichste darauf hin, dass ein blosses Anlaufen des Kupfers beim Kochen mit einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit durchaus keinen Beweis für die Anwesenheit von Arsen liefert. Es kommt vielmehr, soll letzterer geführt werden, immer erst auf eine weitere Untersuchung dieses Anfluges, beziehungsweise auf eine Abscheidung des Arsens aus der entstandenen Kupferlegirung, an, welche bei schwachen Beschlägen nur schwer zu sicheren Resultaten führt.

Reaction auf Chromsäure. H. Schiff (Annal. d. Chem. u. Pharm. 120. 208) empfiehlt zur Nachweisung höchst geringer Mengen gelöster Chromsäure folgende Methode. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein wenig Schwefelsäure, so dass eine kleine Menge der letzteren in freiem Zustande vorhanden ist, und bringt eine geringe Quantität der so angesäuerten Lösung mit einigen Tropfen Guajaktinctur (ein Theil Harz auf etwa 100 Th. 60procentigen Weingeist) in einem Porzellanschälchen zusammen. Es tritt sogleich intensive Bläuung ein, welche jedoch, wenn die Chromsäuremenge äusserst gering ist, nach einigen Secunden wieder

verschwindet. $^1/_{10}$ CC. einer Chromsäurelösung, welche 1 Milligramm Chromsäure im Liter enthielt, lieferte noch eine deutliche, aber bald verschwindende Färbung, es lässt sich somit noch $^1/_{10000000}$ Grm. Chromsäure entdecken. Es gestattet diese Reaction den Nachweis der Löslichkeit von chromsaurem Baryt und chromsaurem Bleioxyd in destillirtem Wasser. Nach Behandlung mit Weingeist verschwindet die Reaction. Sehr verdünnte Chromsäurelösungen schüttele man nicht in mit dem Finger verschlossenen Gefässen, da durch losgespülte Hautschuppen möglichenfalls Reduction bewirkt werden kann.

Reagens auf schweflige Säure. H. Reinsch (N. Jahrbuch f. Pharmac. 16. 277) empfiehlt das metallische Kupfer als empfindlichstes Reagens auf schweflige Säure. Man vermischt die zu prüfende Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher reiner Salzsäure, bringt ein Stückchen blanken Kupferdraht hinein und erhitzt zum Kochen. Bei irgend grösseren Mengen nimmt der Kupferdrath rasch braunschwarze Farbe an, erscheint fast wie mit Russ überzogen und färbt an den Fingern stark ab. bei sehr geringen Mengen färbt sich der Drath deutlich braun und nimmt nach einiger Zeit ganz das Ansehen wie bei der Arsenprobe an. Handelt es sich nach R. um den Nachweis von Milliontheilen, so ist es am besten neben der eigentlichen eine Control-Probe mit reiner, mit gleichem Volum Wasser verdünnter Salzsäure und Kupferdraht anzustellen. Bei letzterer erscheint das Kupfer beim Kochen vollkommen glänzend, während der Kupferdraht in der Spuren schwefliger Säure enthaltenden Flüssigkeit sogleich seinen Glanz verliert, und nach einiger Zeit eine mattröthliche, dann eine graue oder braune Farbe annimmt. Es versteht sich von selbst, dass alle unter der Schwefelsäure stehenden Sauerstoffstufen des Schwefels dieselbe Reaction hervorbringen.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man den durch schweflige Säure auf dem Kupfer entstehenden Ueberzug verwechseln könne mit dem durch Arsen sich bildenden, und gibt folgende Mittel der Unterscheidung: der Arsenbeschlag haftet nach dem Abwaschen des Kupfers ziemlich fest und färbt nicht ab, der durch schweflige Säure entstandene schwärzt die Finger beim Reiben, — jener Beschlag löst sich beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak in Blättchen ab, dieser nicht. Das auffallendste Unterscheidungsmerkmal aber besteht darin, dass sich der durch schweflige Säure entstandene Anflug in einem kochenden Gemisch von gleichen Raumtheilen Wasser und Salzsäure nicht löst, während sich der Arsenbeschlag unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffbläschen auflöst, auch nachdem man die Erhitzung der Flüssigkeit nicht mehr fortsetzt. Wenn man das durch schweflige Säure beschlagene

Kupfer in einer unten verschlossenen, 5 Mm. weiten Glasröhre erhitzt, so entsteht weder ein weisser Beschlag, noch verliert das Kupfer seine schwarze Farbe, selbst wenn das Erhitzen bis zum Erweichen der Glasröhre fortgesetzt wird, während ein durch Arsen beschlagener einen weissen krystallinischen Ring von arseniger Säure liefert. Nach Reinsch erscheint dabei das Kupfer zuerst silberweiss von Arsenkupfer, dann aber wieder mit seiner natürlichen Farbe, indem alles Arsen sich verflüchtige.

Hierzu bemerke ich, dass ich die Angaben von Reinsch zwar im Allgemeinen bestätigt gefunden habe, dass derselbe aber die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers auf schweflige Säure bedeutend überschätzt. Es wird sich diess aus folgenden Versuchen, welche ich zur Prüfung der Methode angestellt habe, deutlich ergeben. Ich stellte 3 Lösungen von schwefliger Säure in destillirtem Wasser dar (I., II., III.). Von I. erforderten 10 CC 24 CC. einer Jodlösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthielt, entsprechend 0,006 Grm. schwefliger Säure, oder dem Verhältnisse 1 schweflige Säure : 1666 Wasser, II. enthielt in 10 CC. 0,003 Grm. schweflige Säure oder 1 : 3332, III. enthielt in 10 CC. 0,0015 Grm. schweflige Säure oder 1 : 6664. I. roch stark, II. sehr deutlich, III. noch erkennbar nach schwefliger Säure. Es wurden nun je 3 CC. einer jeden Flüssigkeit in einem Proberohre mit 3 CC. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gemischt, ein viertes Rohr 0 erhielt 3 CC. Wasser und 3 CC. derselben Salzsäure. In jedes kam ein 6 Cm. langes Stückchen frisch polirten Kupferdrahtes von 1 Mm. Durchmesser. Jede Probe wurde kurze Zeit zum Kochen erhitzt, dann stehen gelassen und nach ½ Stunde beobachtet.

I. war schwarz, wie berusst;
II. war glanzlos, schwärzlich;
III. war matt, etwas schwärzlich;
0 war blank.

Da die Empfindlichkeitsgrenze somit noch nicht erreicht war, so stellte ich 2 weitere Lösungen dar, IV. im Verhältnisse 1 : 16600 und V. im Verhältnisse 1 : 33200 und behandelte je 3 CC., gemischt mit 3 CC. obiger Salzsäure, neuerdings mit Kupferdraht.

IV. zeigte noch mit 0 verglichen einen etwas matteren Glanz, bei V. aber war offenbar die Grenze deutlicher Unterscheidbarkeit überschritten. Es ist somit die Reaction zwar empfindlich, erreicht aber bei Weitem nicht die Empfindlichkeit, welche z. B. Jod in Verbindung mit Stärkekleister bietet.

Verhalten des übermangansauren Kalis zu Jodkalium. Péan de Saint-Gilles (Compt. rend. 1858. 46. 624) hat bekanntlich vorgeschlagen, Jod in Jodmetallen mittelst übermangansauren Kalis volumetrisch zu bestimmen. Man versetzt die neutrale oder alkalische Lösung mit Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe, bis die über dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd stehende Flüssigkeit roth erscheint, als Zeichen, dass alles Jod in Jodsäure übergeführt ist. Man säuert jetzt an, fügt mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte hinzu, bis alles Hyperoxyd gelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist, und setzt schliesslich wieder Chamäleonlösung zu, bis zur eintretenden Röthung. Bringt man die der zugesetzten Eisenoxydullösung entsprechende Menge der Chamäleonlösung in Abzug, so ergibt sich die, welche zur Oxydation des Jods erforderlich war und somit auch dessen Menge, denn das übermangansaure Kali gibt an Jod 5, an Jodüre 6 Aeq. Sauerstoff ab. — Weltzien (Annal d. Chem. u. Pharm. 120. 349) hat die dieser Bestimmungsmethode zu Grunde liegende Reaction genauer studirt und gezeigt, dass sie bei Jodkalium nach folgendem Schema verläuft: $KJ + 2KMn_2\Theta_4 + 3H_2\Theta = KJ\Theta_3 + 2KH\Theta + 2(Mn_2\Theta_2, H_2\Theta)$, — oder nach anderer Schreibweise: $KJ + 2(KO, Mn_2O_7) + 6HO = KO, JO_5 + 4(MnO_2, HO) + 2(KO, HO)$.

Umwandlung von Nitriten in Nitrate und von Nitraten in Nitrite. Nachweisung der Salpetersäure. Schönbein (Journ. f. prakt. Chemie 84. 193) hat seine Versuche über Nitrification fortgesetzt. Nicht wenige der erhaltenen Resultate sind auch für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit. An dieser Stelle theile ich mit, unter welchen Umständen sich salpetrigsaure Salze zu salpetersauren oxydiren, und unter welchen letztere zu ersteren reducirt werden, wobei ich der Vollständigkeit halber das Bekannte mit dem Neuen aufführe.

a) Salpetrigsaures Kali geht in Berührung mit Ozon-Sauerstoff (— activem Sauerstoff) leicht, in Berührung mit Antozon-Sauerstoff (+ activem Sauerstoff) nicht in salpetersaures Kali über; es bietet somit auch ein Mittel dar, den + activen von dem — activen Sauerstoff zu unterscheiden. Der Erfolg wird leicht in der Art erkannt, dass man einen Papierstreifen, getränkt mit der Nitritlösung, die nur ein Hundertel Salzes enthält, in der Gasart aufhängt und nach längerer Einwirkung prüft, ob das Papier, in Berührung gebracht mit Jodkaliumkleister, der mit Schwefelsäure angesäuert ist, diesen bläut (Zeichen für noch vorhandenes Nitrit) oder nicht (Zeichen, dass alles Nitrit in Nitrat über-

gegangen). Gewöhnlichem Sauerstoff scheint die Fähigkeit nicht inne zu wohnen, Nitrite in Nitrate zu verwandeln; frei strömende atmosphärische Luft vermag es (wegen ihres Ozongehaltes), eingeschlossene nicht. Die Hyperoxyde und Salze der Metallsäuren, welche negativ activen Sauerstoff enthalten (Mangan-, Blei-, Silber-Hyperoxyd, übermangansaures Kali) lassen salpetrigsaures Kali unverändert, säuert man aber an, so bildet sich sofort unter theilweiser Reduction der Hyperoxyde etc. salpetersaures Salz. Hyperoxyde dagegen, welche + activen Sauerstoff enthalten (Wasserstoff-, Baryum-Hyperoxyd) bewirken die Umwandlung so nicht, auch nicht beim Ansäuern, wohl aber unter Mitwirkung von Platinmohr.

b) Dass die alkalischen Nitrate bei höherer Temperatur in Nitrite übergehen, ist längst bekannt, dass diess aber auch auf nassem Wege, unter dem Einflusse von Cadmium oder Zink erfolgt, darauf hat Schönbein bereits im ersten Hefte dieser Zeitschrift Seite 15 aufmerksam gemacht. Blei, Kalium, Natrium wirken ähnlich, während Eisen, Zinn, Aluminium die reducirende Wirkung nicht ausüben. Wassertoff im status nascens bewirkt sie leicht, gasförmiger Wasserstoff ungleich langsamer, auch viele organische Stoffe führen sie herbei, so sämmtliche pflanzliche und thierische Albuminate, Leim und die meisten Kohlenhydrate, unter welchen namentlich die Stärke, der Milch- und Stärkezucker sich auszeichnen, während der Rohrzucker sich so gut als unthätig verhält. Um sich von der stattfindenden Reduction zu überzeugen, muss man eine Tage oder Wochen dauernde Einwirkung gestatten. — Hierdurch erklärt es sich auch, dass ein mit Brunnenwasser, welches Spuren von salpetersaurem Salz enthält, bereiteter verdünnter jodkaliumhaltiger Kleister bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zwar nicht sogleich gebläut wird, wohl aber, wenn er zuvor einen oder mehrere Tage gestanden, und somit die Stärke ihre reducirende Wirkung auf das salpetersaure Salz ausgeübt hat.

In Betreff der Nachweisung von salpetriger Säure und Salpetersäure glaube ich noch daran erinnern zu sollen, dass man bei Analysen darauf zu achten hat, ob nicht etwa die aufgefundenen Säuren sich bei der Behandlung der Substanz mit Lösungsmitteln erst gebildet haben können. Schönbein hat schon 1857 (Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel I. 482, — Journ. für prakt. Chem. 70. 129) darauf aufmerksam gemacht, dass sich bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf metallisches Kupfer bei Luftzutritt salpetrigsaures Ammon bilde. In der oben citirten neuesten Abhandlung zeigt er nun, dass auch die beiden Oxyde des Kupfers und das kohlensaure Kupferoxyd

sowie das Nickel diese Wirkung ausüben. Löst man also z. B. kohlensaures Kupferoxyd in wässrigem Ammoniak bei Luftzutritt, so berechtigt die in der Lösung leicht nachweisbare salpetrige Säure nicht zu der Annahme, solche sei in dem kohlensauren Kupferoxyd enthalten gewesen.

III. Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Unterscheidung der Weinsäure von Citronensäure. Einer Auflösung der zu prüfenden Säure setzt man in einem Probircylinder Eisenoxydhydrat im Ueberschuss zu, erhitzt das Gemisch langsam bis fast zum Kochen, lässt den Ueberschuss von Eisenoxyd absetzen und giesst die überstehende klare gelbröthliche Flüssigkeit ab. Man erhitzt sie nun und dampft bis zur Syrupconsistenz ein. Ist die Citronensäure rein und nicht mit Weinsäure gemengt, so ist die concentrirte Flüssigkeit klar und schön roth; ist sie dagegen mit Weinsäure verfälscht, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt weinsaures Eisenoxyd in Form eines Pulvers ab. Dieses Reagens wirkt noch bei 1 Centigrm. der Säure. (Archiv d. Pharm. 158, pag. 206.)

Zum Nachweis organischer Alkaloide. Bei der Wichtigkeit, welche die genaue Erkenntniss der giftigen Alkaloide für die gerichtlich-chemische Analyse hat, wobei in den meisten Fällen nicht allein nur wenig Substanz zur Prüfung vorliegt, sondern auch dieselbe nicht in dem Zustande vollkommener Reinheit abgeschieden werden kann, ist es einmal nöthig, solche Reactionen zu kennen, welche unter jenen Umständen immer sicher bleiben, sodann aber wünschenswerth, mit ein und der nämlichen Probe verschiedene aufeinanderfolgende Reactionsreihen ausführen zu können. J. Erdmann hat (Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 120, pag. 188) zur Lösung dieser Frage mit dem Morphin, Narcotin, Strychnin, Brucin und Veratrin eine Reihe von Reactionen ausgeführt, der wir das Folgende entnehmen.

Erste Reihe.

Reagens: concentrirte Schwefelsäure, die eine sehr geringe Menge Salpetersäure enthält.

Darstellung der Säure. — Man nehme 6 Tropfen einer Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht und mische sie mit 100 CC. Wasser. Davon lasse man 10 Tropfen zu 20 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure fliessen. — Je nach der Menge der zur Prüfung genommenen Substanz (1 bis mehrere Milligramme) füge man von der Probesäure 8—20 Tropfen hinzu und warte etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde.

1. Morphin: wird violettroth gefärbt. Die durch Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser bewirkte gelinde Erwärmung befördert den Eintritt der prächtig violettrothen Färbung.
2. Narcotin: wird zwiebelroth. Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser bewirkt ebenfalls den raschen Eintritt der Reaction.
3. Strychnin: bleibt unverändert, auch nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Wasser.
4. Brucin: wird vorübergehend roth und dann gelb. Wasser befördert wie vorhin den Eintritt der gelben Farbe.
5. Veratrin: wird erst gelb dann gleich ziegelroth, nach Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser gleich blutroth und dann bleibend prächtig kirschroth.

Zweite Reihe.

Reagens: die in erster Reihe angegebene Schwefelsäure und Braunstein.

Man übergiesst die Substanz mit 8—12 Tropfen Schwefelsäure und fügt kleine linsengrosse Stückchen Braunstein hinzu. Man wartet eine Stunde lang.

1. Morphium: gibt dann eine mahagonibraune Lösung.
2. Narcotin: eine gelbrothe bis blutrothe Lösung.
3. Strychnin: eine erst violettpurpur- und dann zwiebelrothe Lösung.
4. Brucin: eine vorübergehend rothe, dann gleich gummiguttgelbe Lösung.
5. Veratrin: eine dunkel-schmutzigkirschrothe Lösung.

Dritte Reihe.

Die nach Verlauf von einer Stunde erhaltenen farbigen Lösungen werden mit dem 4—6 fachen Volumen Wasser allmählich und unter Ver-

meidung von Erhitzung verdünnt und dann vorsichtig mit nicht zu schwachem Ammon dem Neutralitätspunkt möglichst nahe gebracht (nicht ammoniakalisch gemacht).

1. Die Morphiumlösung wird schmutziggelb.
2. Die Narcotinlösung bleibt unverändert roth, der Verdünnung entsprechend.
3. Die Strychninlösung wird prächtig violettpurpur.
4. Die Brucinlösung bleibt stark goldgelb.
5. Die Veratrinlösung zeigt eine schwach braune Farbe, die auf Zusatz von Ammon mehr gelblich wird.

Nach dem schwachen Uebersättigen mit Ammon geht die Farbe:

1. Der Morphiumlösung in eine braunrothe über (ohne einen bemerkenswerthen Niederschlag fallen zu lassen, dieser erscheint erst später).
2. In der Narcotinlösung entsteht sogleich ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag.
3. Die Strychninlösung wird gelbgrün bis gelb.
4. Die Brucinlösung bleibt gelblich.
5. In der Veratrinlösung entsteht gleich ein grünlichhellbrauner Niederschlag.

Werden diese Lösungen wieder mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so treten die ursprünglich in saurer Lösung vorhandenen Farben wieder auf. Nur die Brucinlösung zeigt eine schwach röthliche Färbung, was, wie E. glaubt, einer äusserst geringen Verunreinigung derselben an Strychnin zugeschrieben werden muss. Am reinsten und intensivsten tritt die purpurviolette Strychninfarbe hervor.

Da nun diese farbigen Veränderungen der zweiten und dritten Reihe auch zum Vorschein kommen, wenn die der ersten schon stattgefunden haben, so lässt sich aus der Combination beider ein kurzer methodischer Gang gewinnen. Berücksichtigt man hierbei zugleich die durch die Einwirkung von concentrirter ganz reiner Schwefelsäure auftretenden bekannten Farbenveränderungen, die Brucin, Narcotin und Veratrin erleiden, so kann man folgenden Weg einschlagen.

A. Man übergiesst die zu untersuchende Substanz mit 4—6 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure.

a) Die Flüssigkeit zeigt keine Veränderung, also sind abwesend Brucin, Narcotin, Veratrin.
b) Es tritt eine rosa Farbe auf, die später gelb wird: Brucin.
c) Es tritt sogleich eine gelbe Farbe auf, die gelb bleibt: Narcotin.

d) Es zeigt sich eine gelbe Farbe, die sehr bald in eine rothe übergeht: Veratrin.

B. Gleichgültig, ob Farben aufgetreten sind, oder nicht, man fügt zu der durch Verfahren A. erhaltenen Flüssigkeit 8—20 Tropfen der bei der ersten Reactionsreihe angegebenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure hinzu und hierauf 2—3 Tropfen Wasser. Nach Verlauf von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zeigt die Flüssigkeit

a) eine violettrothe Farbe: Morphium;
b) eine zwiebelrothe Farbe: Narcotin;
c) keine Farbenveränderung: Strychnin;
d) eine gelbe Farbe: Brucin;
e) eine intensiv kirschrothe Farbe: Veratrin.

C. Gleichgültig, ob nach dem Verfahren von B. Farben aufgetreten sind, oder nicht, man fügt zu der Flüssigkeit 4—6 linsengrosse Stückchen pulverfreien Braunsteins.

Nach Verlauf einer Stunde zeigt die Flüssigkeit:

a) eine mahagonibraune Farbe: Morphium;
b) eine gelbrothe bis blutrothe Farbe: Narcotin;
c) eine dunkel zwiebelrothe Farbe: Strychnin;
d) eine gummiguttgelbe Farbe: Brucin:
e) eine schmutzig-dunkel-kirschrothe Farbe: Veratrin.

D. Man giesst die erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten in ein Probeglas, verdünnt vorsichtig unter gutem Abkühlen etwa mit dem 4fachen Volum Wasser und fügt so lange langsam Ammon hinzu, bis fast der Neutralitätspunkt erreicht ist. Es erscheint

a) eine schmutziggelbe Farbe, die beim Uebersättigen mit Ammon braunroth wird, ohne gleich einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen: Morphium;
b) eine der Verdünnung entsprechende röthliche Farbe, beim Uebersättigen mit Ammon entsteht ein reichlich dunkelbrauner Niederschlag: Narcotin;
c) eine prächtig violettpurpurfarbene Lösung, die durch einen Ueberschuss von Ammon gelbgrün bis gelb wird: Strychnin;
d) eine goldgelbe Lösung, die durch einen Ueberschuss von Ammon nicht wesentlich verändert wird: Brucin;
e) eine schwach bräunliche Lösung, die auf Zusatz von Ammon gelblich wird und nach dem Ueberschuss einen grünlich hellbraunen Niederschlag absetzt: Veratrin.

Verdünnt man die mit der Probesäure der ersten Reactionsreihe erzeugten farbigen Lösungen mit reiner concentrirter Schwefelsäure,

so bleiben die Farben unverändert und scheinen sich sehr lange Zeit aufbewahren zu lassen, ja treten dadurch noch besser hervor. Die purpurviolette Reaction des Strychnins, welche in der dritten Reihe gegen den Neutralitätspunkt auftritt, lässt sich durch Zusatz von einem gleichen Volum starkem Alkohol haltbarer machen, so dass man sie fast einen Tag lang aufbewahren kann.

Entdeckung des Salicins im schwefelsauren Chinin. Man löse nach Bouxlier (Archiv de Pharm. Bd. 156. pag. 322. — Schweiz. Zeitschrift f. Pharm. 1861. pag. 261) 1 Grm. des verdächtigen schwefelsauren Chinins in ungefähr 15 Grm. reiner, mit $^1/_5$ Wasser verdünnter Salzsäure und erhitze in einem Reagensglase auf 100—110° C. Ist das Chinin frei von Salicin, so bleibt die Flüssigkeit klar, im anderen Falle wird sie (in Folge der Bildung von unlöslichem Saliretin) anfangs opalisirend, und dann vollständig milchig. Setzt man dieser milchigen Flüssigkeit 1—2 Tropfen doppelt chromsaures Kali zu und kocht von neuem, so färbt sich das Saliretin lebhaft rosenroth, während gleichzeitig die Flüssigkeit durch Reduction der Chromsäure des Kalisalzes eine smaragdgrüne Farbe annimmt. — Nimmt man statt des doppelt chromsauren Kalis etwas Zucker, so wird die Flüssigkeit durch Kochen orange, wenn Salicin vorhanden. Wenn das Chinin rein, so ist die Flüssigkeit goldgelb.

Ueber Veratrin-Reactionen. Dr. Murray Thomson sagt (Pharm. Zeit. Nro. 34. Schweiz. Zeitschrift f. Pharm. 1861. pag. 259) über die Reactionen des Veratrins mit Salpetersäure und Schwefelsäure Folgendes: In den meisten chemischen Handbüchern wird gesagt, dass Veratrin mit Salpetersäure eine rothe oder karmoisinrothe Farbe gebe und mit concentrirter Schwefelsäure gleichfalls eine rothe, die aber nachher gelb wird. Ich habe aber bei keiner Probe, die ich selbst gemacht oder machen gesehen habe, auf Zusatz von Salpetersäure irgend welche Färbung wahrnehmen können und was die Schwefelsäure betrifft, so habe ich Folgendes beobachtet: Wird Veratrin mit dieser Säure gemengt, so tritt zunächst gar keine oder eine nur sehr schwache Färbung ein, aber nach Verlauf von 3—4 Minuten erscheint eine schön blutrothe Farbe, welche 2 oder 3 Stunden lang unverändert besteht; erst nach dieser Zeit schwindet sie allmählich hinweg. — Demnach ist die einzige andere Substanz, welche in Folge ähnlicher Reaction mit dem Veratrin verwechselt werden könnte, Salicin, jedoch die Unterscheidungspunkte sind diese: Die Färbung, welche Salicin mit Schwefelsäure gibt, tritt sofort und unmittelbar ein, ist nicht blutroth, sondern entschieden purpurroth und

so beständig, dass sie länger als 6 Stunden anhält, binnen welcher Zeit die Veratrinfärbung verschwunden ist (Vergleiche auch pag. 227.)

Ein neues Reagens auf Caffein. Dampft man nach Schwarzenbach (Chem. Centralblatt. 1861. pag. 989) Caffein mit etwas Chlorwasser zur Trockne, so bleibt ein purpurrother Rückstand, welcher durch stärkeres Erhitzen sich goldgelb färbt, die rothe Farbe aber durch Berührung mit Ammoniak augenblicklich wieder annimmt. Es kann nach S. mit Hülfe dieses Verfahrens das Caffein in dem Auszuge einer einzigen Caffeebohne nachgewiesen werden.

Ueber die Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen und deren Ermittelung mittelst des polarisirten Lichtes. Das Glycerin des Handels soll nach J. J. Pohl (Journ. f. pr. Chemie. Bd. 84, pag. 169) häufig mit Zuckerlösungen verfälscht vorkommen und zwar kann man hierzu verwenden: 1) eine reine Rohrzuckerlösung, 2) eine bereits unkrystallisirbaren Zucker haltende Rohrzuckerlösung, wie selbige in den Zuckerraffinerieen als Decksyrup vorkommt oder auch als weisser Syrup verkauft wird und 3) eine Lösung von Stärkezucker. Diese Zuckerlösungen verhalten sich in chemischer und physikalischer Beziehung wesentlich verschieden und es entsteht nun die mehrfache Frage, ob es leicht und sicher möglich ist, die Verfälschung des Glycerins mit einer Zuckerlösung überhaupt zu entdecken; ob sich mit genügender Sicherheit die Art der Zuckerlösung ermitteln lasse; ferner ob eine zweckentsprechende quantitative Bestimmung des als Verfälschung benutzten Zuckers, und endlich selbst der Menge der zugefügten Zuckerlösung möglich sei?

Die Auffindung eines Zuckerzusatzes überhaupt gelingt mit voller Sicherheit im Polarisationsapparat, da das Glycerin selbst optisch unactiv ist, die Zuckerarten aber Drehungen der Polarisationsebene bewirken. Ist also ein farbloses Glycerin in der fraglichen Richtung zu prüfen, so schaltet man es, am besten mittelst einer 200 Mm. langen Röhre, in ein Polarisationsinstrument, wie etwa das Mitscherlich'sche Polarisationssaccharimeter, ein. Gibt sich keine Drehung der Polarisationsebene kund, so ist das geprüfte Glycerin gewiss mit keinerlei Zuckerlösung verfälscht, während eintretende Drehungen nach Rechts oder Links die gesuchte Verfälschung anzeigen. Wäre das Glycerin zu dunkel gefärbt, so müsste es vorerst einer Entfärbung unterliegen, welche leicht und sicher durch Schütteln mit 0,1 Volum Bleizuckerlösung und Abfiltriren des entstehenden Niederschlags gelingt.

Rohrzuckerlösungen, Decksyrupe, sowie weisse Syrupe des Handels drehen nämlich, je nach ihrem Alter, die Polarisationsebene nach Rechts oder Links und zwar frisch bereitete Flüssigkeiten nach Rechts, Zuckerlösungen aber, die seit langer Zeit dargestellt sind, zufolge weit vorgeschrittener Bildung von unkrystallisirbarem Zucker nach Links. Obschon nun Stärkezuckerlösungen die Polarisationsebene gleichfalls nach Rechts drehen, und deren Unterscheidung von frisch bereiteten Rohrzuckerlösungen beim ersten Blick somit unthunlich erscheint, so gelingt selbige nach Pohl dennoch leicht und sicher. Erhitzt man nämlich das zu prüfende Glycerin mit etwa $^1/_{10}$ Volum concentrirter Salzsäure 10 Minuten lang auf 70, höchstens 75° C., so wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten im Saccharimeter untersucht noch immer Rechtsdrehung zeigen, wenn Stärkezucker zugegen war, dagegen Linksdrehung besitzen, sobald die Verfälschung vor nicht zu langer Zeit mit Rohrzuckerlösung geschah.

Erwies so die qualitative Analyse eine Verfälschung mit Rohrzucker oder dessen Syrupen, so misst man sich zur quantitativen Bestimmung des Zuckers, vorausgesetzt, dass das Glycerin farblos ist, davon genau 25 CC. ab, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, setzt 5 CC. concentrirte Salzsäure zu und erhitzt das Gemenge in einem Glaskölbchen, das mit einem Kork verstopft ist, durch welchen ein Thermometer bis nahe an den Boden des Gefässes reicht, während 15 Minuten auf 70 bis 75° C. Die Flüssigkeit wird dann rasch abgekühlt, hierauf damit eine genau 200 Mm. lange Proberöhre gefüllt und endlich unter den nöthigen Vorsichten, insbesondere genauer Beobachtung der Temperatur [1]), die Prüfung im Polarisationssaccharimeter vorgenommen. Bedeutet S die Dichte des Gemenges von gleichen Raumtheilen des zu untersuchenden Glycerins und Wasser, ferner D die im Mittel an Mitscherlichs Saccharimeter abgelesene Linksdrehung der Polarisationsebene, jedoch bereits um 0,1 ihres numerischen Werth's als Correction wegen des Salzsäurezusatzes vergrössert, so folgt, wenn die bei der Ermittelung von D beobachtete Temperatur der Flüssigkeit 15° C. war, der Zuckergehalt des Glycerins p auf Gewichtsprocente reinen Rohrzuckers bezogen, nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401 \,.\, D}{S}.$$

---

[1]) Diese Vorsichten sind in der Abhandlung: «Ueber die Anwendung des Mitscherlich'schen Polarisationssaccharimeters zu chemisch-technischen Proben» von J. J. Pohl (Sitzungsbericht der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien, math.-naturw. Classe, 21. Bd. pag. 492) zusammengestellt. Chem. Centrblatt. 1857. pag. 1.

Ist die Beobachtungstemperatur t° hingegen von 15° verschieden, so muss die Berechnung des Zuckergehaltes nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401\,(D + 0{,}025\,D\,(15^\circ - t^\circ))}{S}$$

geschehen. Der die Temperaturcorrection bedingende summatorische Theil: $+ 0{,}025\,D\,(15 - t^\circ)$ führt somit eine Vergrösserung des positiv in Rechnung gebrachten D herbei, wenn t kleiner als 15° C. ist, hingegen eine Verkleinerung wenn t grösser als 15° C. beobachtet wurde.

Gefärbtes Glycerin ist behufs der Entfärbung vor der Erwärmung mit Salzsäure noch mit etwas gepulverter Thierkohle zu versetzen, welche nach der Inversion durch Filtration entfernt wird.

Zeigt die qualitative Prüfung das Glycerin mit einer Stärkezuckerlösung verfälscht, so werden zur Bestimmung des Stärkezuckergehaltes 25 CC. des Glycerins abgemessen, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, dann zur Erzielung einer constanten Drehung der Polarisationsebene in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefässe eine Minute gekocht und nach dem Erkalten die Drehung D bestimmt. Ist nun abermals die Dichte S des Gemenges von Wasser und Glycerin bekannt, so folgt der Gehalt des geprüften Products an wasserfreiem Stärkezucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) aus der Gleichung:

$$p' = \frac{3{,}894\,.\,D}{S}.$$

Die Temperatur der Flüssigkeit hat keinen besonderen Einfluss auf das zu erhaltende Resultat, sollte aber das Glycerin gefärbt gewesen sein, so müsste man es durch 0,1 Volum Bleiessig entfärben und das im Mittel abgelesene D um 0,1 seines numerischen Werthes vergrössern.

Was endlich den letzten Theil der gestellten Aufgaben betrifft, so ist selber leider nicht mit entsprechender Sicherheit zu lösen, da man nicht weiss, von welcher Concentration die zugesetzte Zuckerlösung sowie das Glycerin selbst waren. Allein diese Bestimmung ist auch ziemlich werthlos, sobald man nur die im Glycerin enthalten gewesene Zuckermenge kennt.

Anwendung der Physik zur Lösung einiger chemischer und pharmaceutischer Probleme. Unter diesem Titel liefert M. H. Buignet eine umfangreiche Arbeit, der wir Folgendes entnehmen.

1. Ueber die Drehung der Polarisationsebene (Journ. de Pharm. et de Chim. Tome 40, pag. 252). Buignet bestimmte mit Hülfe des hinlänglich bekannten Polarisationsapparates von Biot, das Dre-

hungsvermögen einer grossen Reihe von Körpern, die in der Pharmacie Anwendung finden und versucht seine Resultate in der Praxis, namentlich zur Entdeckung von Verfälschungen, nutzbar zu machen.

Bei Flüssigkeiten wie Oele, Balsame, Essenzen etc. berechnet Buignet das Molecular-Drehungsvermögen (a) aus der beobachteten Ablenkung (α) nach der Formel $a = \frac{\alpha}{ld}$ worin l die Länge der Flüssigkeitssäule und d die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet. — Von festen Stoffen wurde ein bestimmtes Gewicht p in einem, in CC. getheilten Cylinder in der optisch unwirksamen Flüssigkeit gelöst, und die Lösung auf ein bestimmtes Volum V gebracht. Von der filtrirten Flüssigkeit bringt man in das Beobachtungsrohr, dessen Länge l ein für alle Mal gemessen ist, und bestimmt darauf den Ablenkungswinkel α, welchen die Polarisationsebene eines einfachen Strahls unter diesen Verhältnissen erleidet. Die Formel $a = \frac{\alpha V}{lp}$ lässt in diesem Falle das Molecular-Drehungsvermögen finden. Ist die Substanz farblos und hat man den Ablenkungswinkel für die empfindliche Farbe (teinte sensible) bestimmt, so ist das Drehungsvermögen für den gelben Strahl anwendbar und B. bezeichnet es dann mit Aj. Ist aber der zu untersuchende Körper leicht gefärbt, oder zerstreut er die Lichtstrahlen in ganz anderer Weise als es die meisten optisch activen Substanzen thun, so bestimmt B. den Ablenkungswinkel für den rothen Strahl und bezeichnet das Drehungsvermögen alsdann mit Ar.

Flüchtige Oele. Buignet stellte sich die hauptsächlichsten ätherischen Oele, die in der Pharmacie Anwendung finden, selbst dar und reinigte sie mit grösster Sorgfalt. Die folgende Tabelle gibt die von ihm für die empfindliche Farbe und bei 12° C. bestimmten Drehungsvermögen.

Apfelsinenöl	Aj	= +	105,20
Cedratöl (Essence de cédrat)	„	= +	88,88
Kümmelöl	„	= +	87,33
Citronenöl (Essence de citron)	„	= +	87,05
Kamillenöl	„	= +	48,80
Muskatöl (Essence de muscades)	„	= +	34,28
Poleiöl (Essence de menthe pouliot)	„	= +	25,07
Petits grains-Oel	„	= +	20,47
Bergamottöl	„	= +	18,45
Rosmarinöl	„	= +	14,67
Neroliöl	„	= +	10,25

Fenchelöl	Aj	= +	8,13
Reines Spiköl	„	= +	3,30
Sassafrasöl	„	= +	2,45
Terpentinöl	„	= —	43,50
Englisch Pfeffermünzöl	„	= —	34,29
Lavendelöl	„	= —	21,20
Copaivaöl (Essence de copahu)	„	= —	17,33
Wachholderöl	„	= —	14,79
Französisch Pfeffermünzöl	„	= —	14,30
Thymianöl	„	= —	11,23
Salbeiöl	„	= —	8,93
Bittermandelöl	„	=	0
Nelkenöl	„	=	0
Chinesisches Zimmetöl	„	=	0.

Zu dieser Tabelle bemerkt B., dass er für das Terpentinöl ein sehr verschiedenes Drehungsvermögen gefunden habe. M. Berthelot konnte ferner durch Destillation des Citronenöls im leeren Raum zwei, im Siedepunkt, spec. Gewicht, und Drehungsvermögen verschiedene Körper darstellen, und es ist kein Zweifel, dass dieses bei vielen anderen Oelen auch der Fall sein wird. Man weiss ferner, dass die Mehrzahl dieser Oele aus zwei verschiedenen Stoffen zusammengesetzt ist und es ist leicht möglich, dass diese verschieden auf das polarisirte Licht wirken. Ebenso wird eine kleine Veränderung dieses relativen Verhältnisses hinreichen, um eine entsprechende Veränderung des Drehungsvermögens zu bewirken. — Die optische Prüfung kann jedoch dessen ungeachtet in vielen Fällen ein werthvolles Mittel zur Entdeckung der leider sehr häufigen Verfälschungen liefern, wozu oft die chemischen Mittel nicht ausreichen.

Das Neroliöl des Handels z. B. ist häufig verfälscht mit Oleum petits grains. Nehmen wir an, die Mischung bestände aus gleichen Theilen beider Oele, so wäre das Drehungsvermögen $\frac{10,25 + 20,47}{2} = + 15,36$. B. fand jedoch bei mehreren Proben Neroliöl, deren Reinheit gesichert war, in keinem Falle das Drehungsvermögen über + 12 Grad. — Ebenso ist das theure Kamillenöl häufig verfälscht mit Terpentinöl, dessen Drehungsvermögen freilich sehr variabel ist. Aber nehmen wir den ungünstigsten Fall, dass das Drehungsvermögen des Terpentinöls gänzlich 0 wäre, so würden wir für ein Gemisch von gleichen Theilen beider Oele eine Drehung von + 24,4, und für eine Zumischung von nur $^1/_{10}$ Terpentinöl eine Drehung von + 43,92 finden. Diese Differenz

von 5 Grad ist noch leicht zu finden, und überschreitet die Grenze der Schwankungen, welche B. für das reine Kamillenöl gefunden hat.

Bei den flüchtigen Mineralölen konnte B., selbst bei einer Flüssigkeitssäule von 5 Decimeter, keine Drehung der Polarisationsebene beobachten. Er untersuchte Steinkohlenöl, Naphta und Steinöl.

Nicht flüchtige Oele. Die nicht flüchtigen Oele untersuchte B. in einer Schicht von 5 Decimeter beim rothen Licht und 13° C. Das Oel der süssen und bitteren Mandeln, Nussöl, Haselnussöl, Olivenöl, Mohnöl, Buchnussöl, Behenöl, Rübsaamenöl, das Oel des schwarzen Senfs, Fischthran, der weisse und hochgelbe Leberthran zeigten nicht das geringste Drehungsvermögen. Der Leberthran des Rochen gab für Ar = — 0,20, der des Haifisches — 0,82 und das Ricinusöl + 3,63 Grad. Schon M. Loir hat gefunden, dass das Ricinusöl die Polarisationsebene nach Rechts dreht, aber wenn man es der Einwirkung einer Temperatur von 270° aussetzt, so wird nach B. das Drehungsvermögen vollständig vernichtet. Das Drehungsvermögen des Ricinusöls ist nach B. so charakteristisch, dass es in allen Fällen von Nutzen sein kann, wo man an der Reinheit des Präparats zweifelt. Die verschiedene Art der Darstellung ist auf das Drehungsvermögen ohne Einfluss. B. stellte sich aus geschältem und ungeschältem Saamen, kalt und warm das Oel dar und erhielt bei 13° C. und für die empfindliche Farbe, d. h. für das gelbe Licht, ein Drehungsvermögen von + 4,62—4,82.

Der Copaivabalsam wirkt auch auf den polarisirten Lichtstrahl, aber die Stärke der Ablenkung ist bei den verschiedenen Sorten des Handels so ausserordentlich wechselnd, dass das optische Verhalten dieses Körpers in der Praxis nicht zu verwerthen ist.

Citronensäure. Die Citronensäure wirkt nicht auf den polarisirten Lichtstrahl und ist es daher sehr leicht eine Verfälschung dieser Säure mit der optisch wirksamen Weinsteinsäure zu entdecken. Während eine Lösung von 50 Grm. Citronensäure zu 100 CC. gelöst bei 21° C. in einem Rohr von 5 Decimeter Länge beim rothen Licht untersucht, keine Spur einer Ablenkung gab, bewirkte eine gleiche Weinsteinsäurelösung eine Winkelablenkung von + 24 Grad. — Nehmen wir jetzt eine Citronensäure mit $^1/_5$ ihres Gewichts Weinsteinsäure vermischt, so muss diese Mischung unter den angegebenen Bedingungen eine Ablenkung von $\frac{+24}{5} = +4{,}8$ Grad geben, die B. auch in der That erhielt. In einem zweiten Versuch enthielt die Citronensäure nur $^1/_{10}$ Weinsteinsäure, und dieses Gemisch hätte eine Ablenkung von

$\frac{+24}{10} = +2{,}4$ geben müssen, während B. durch den Versuch + 2,2 Grad fand. — Die Empfindlichkeit wird noch bedeutend gesteigert, wenn man ein längeres Beobachtungsrohr nimmt, was hier, da die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos ist, leicht geschehen kann ohne das Resultat zu trüben.

Alkaloide. Man weiss, dass die Alkaloide stark auf das polarisirte Licht wirken und Bouchardat hat schon früher (Annal. de Physique et de Chim. 3. série, T. IX., pag. 213) ausführlich das optische Verhalten verschiedener Alkaloide beschrieben. In vielen Fällen wie z. B. beim schwefelsauren Chinin kann auch hier das optische Verhalten dem Pharmaceuten von Nutzen sein. Bouchardat bestimmte das Drehungsvermögen einer Chininlösung, die in 100 Grm. Wasser und 1 Grm. Schwefelsäure 10 Grm. schwefelsaures Chinin enthielt. In einer Schicht von 0,507 Meter ergab sich für die empfindliche Farbe ein Ablenkungswinkel von — 90,5 Grad. Ist das Chinin aber unrein, enthält es beispielweise $^1/_{10}$ einer fremden unactiven Substanz, so wird auch der Ablenkungswinkel unter sonst gleichen Bedingungen um $^1/_{10}$ verringert und nur — 81,5° betragen. Aber es kann sein, dass die Verunreinigung selbst auf das polarisirte Licht wirkt. Nehmen wir an dieselbe wirke rechtsdrehend, wie es auch in den meisten Fällen ist, und bestehe aus schwefelsaurem Cinchonin, Zucker, Stärkezucker, Milchzucker etc., so wird die Ablenkung noch mehr als in dem vorhergehenden Falle abnehmen und nothwendig unter — 81,5 Grad sinken. Wenn aber im Gegentheil die Verunreinigung selbst wie das schwefelsaure Chinin linksdrehend ist, so wird die Ablenkung grösser sein als — 81,5 und sich — 90,5 mehr und mehr nähern. Bei einer Verfälschung mit Salicin würde dieser Fall eintreten. Ist nun das Drehungsvermögen des Salicins bekannt, so kann man die Abnahme der Ablenkung berechnen, wenn, wie in dem vorliegenden Falle, das der Prüfung unterworfene schwefelsaure Chinin $^1/_{10}$ seines Gewichts Salicin enthält. Man wird das Drehungsvermögen auf — 84,5 Grad verringert finden, also eine Differenz von 6,1 Grad haben, die immer noch leicht zu bestimmen ist.

Buignet bestimmte nun noch das Drehungsvermögen des Atropins, Aconitins, Emetins, Veratrins und Cicutins. Allein die Wirkung der beiden erstgenannten Alkaloide ist so schwach, dass das optische Verhalten derselben nach B. nicht zur Constatirung der Reinheit dieser Körper anwendbar ist. Emetin und Veratrin scheinen sogar ganz ohne merkbare Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl zu sein. Das Cicutin ist von

den untersuchten Alkaloiden das einzige, für welches das optische Verhalten von Interesse sein kann.

0,826 Grm. Cicutin wurden mit Alkohol zu 18 CC. gelöst, und die Lösung in einer Schicht von 3 Decimeter bei 14° C. im rothen Licht geprüft. Es ergab sich eine Ablenkung von + 2,2 Grad, woraus sich das Drehungsvermögen zu + 15,9 berechnet

$$Ar = \frac{+ 2{,}2 \times 18}{3 \times 0{,}826} = + 15{,}9.$$

Santonin. 1 Grm. chemisch reines Santonin wurde in Alkohol von 90° gelöst und die Lösung auf 50 CC. gebracht. Die filtrirte Lösung wurde in einer Schicht von 0,500 Meter, bei 20° C. geprüft und ergab folgende Resultate:

a) Für die empfindliche Farbe einen Ablenkungswinkel von — 23°.

b) Für rothes Licht einen Ablenkungswinkel von — 14°.

Das Drehungsvermögen berechnet sich demnach für 20° Temperatur:

$$Aj = \frac{- 23 \times 50}{1 \times 5} = - 230^{0}$$

$$Ar = \frac{- 14 \times 50}{1 \times 5} = - 140^{0}.$$

In Alkohol gelöst zeigt also das Santonin ein sehr starkes Drehungsvermögen, welches das von allen bisher bekannten linksdrehenden Körpern übertrifft. Zusatz von Schwefelsäure änderte das Drehungsvermögen nicht, dagegen wurde es durch Alkalien bedeutend geschwächt.

Digitalin. Buignet stellte sich das Digitalin selbst dar und glaubt von der Reinheit seines Präparats überzeugt sein zu können.

0,975 Digitalin wurden in Alkohol von 85° gelöst und die Lösung auf 19,5 CC. verdünnt. Obgleich die Substanz im trocknen Zustande ganz weiss war, so zeigte die Lösung doch in einer Dicke von 3 Decimeter eine deutlich rothe Färbung. Die Prüfung wurde daher in einem Rohr von nur 3 Decimeter Länge, bei 15° im rothen Lichte vorgenommen und eine Ablenkung von — 4,5 Grad erhalten.

Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des Digitalins

$$Ar = \frac{- 4{,}5 \times 19{,}5}{3 \times 0{,}975} = - 30^{0}.$$

Buignet stellte sich darauf eine 3—4 Mal stärkere Lösung dar, entfärbte sie mit Thierkohle und bestimmte den Gehalt durch Abdampfen einer gewogenen Menge und Trocknen des Rückstandes bei 110° C. Diese Lösung war jetzt nur sehr schwach gefärbt, konnte in einem Rohr

von 5 Decimet. Länge beobachtet werden und gab eine Ablenkung von 20—25 Grad. Das optische Verhalten kann daher nach B. zur Constatirung der Reinheit des Digitalins von Nutzen sein.

2. Ueber den Brechungsexponenten (Journ. de Pharm. et de Chim. Tome 40, pag. 326). Buignet versucht auch die Bestimmung des Brechungsexponenten für die Praxis nutzbar zu machen und zwar, ebenso wie das Drehungsvermögen, namentlich zum Nachweis der Reinheit einer Substanz und zur Entdeckung etwaiger Verfälschungen. Sämmtliche Bestimmungen führte B. mit M. Babinet's hinlänglich bekanntem Goniometer aus und brachte den Brechungsindex nach der gleichfalls bekannten Formel

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{g + d}{2}}{\sin \frac{g}{2}}$$

worin g den brechenden Winkel des Prismas und d das Minimum des Ablenkungswinkels bezeichnet.

Flüchtige Oele. Zuerst bestimmte B. die Brechungsexponenten der wichtigsten ätherischen Oele, die in der Pharmacie Anwendung finden. Die folgende Tabelle gibt die für 12° C. und den für den grünen Lichtstrahl gefundenen Brechungsindex zugleich mit der bei derselben Temperatur bestimmten Dichte der Oele.

	Brechungsindex bei 12° C.	Dichtigkeit bei 12° C.
Chinesisches Zimmtöl	1,593	1,064
Ceyloner Zimmtöl	1,563	1,033
Fenchelöl	1,555	0,984
Bittermandelöl	1,550	1,059
Nelkenöl	1,542	1,061
Sassafrasöl	1,541	1,087
Wachholderöl	1,495	0,879
Kümmelöl	1,493	0,916
Muskatöl	1,483	0,874
Thymianöl	1,483	0,890
Pariser Orangenblüthöl	1,482	0,887
Citronenöl	1,479	0,851
Cedratöl (Essence de cédrat)	1,478	0,855
Orangenblüthöl	1,478	0,878
Orangenöl	1,477	0,847
Terpentinöl	1,476	0,867

	Brechungsindex bei 12° C.	Dichtigkeit bei 12° C.
Salbeiöl	1,475	0,896
Rosmarinöl	1,475	0,896
Pfeffermünzöl	1,469	0,904
Bergamottöl	1,468	0,868
Lavendelöl	1,467	0,886
Kamillenöl	1,462	0,881.

Obgleich, wie man aus dieser Tabelle ersieht, die Brechungsexponenten der einzelnen Oele sehr wenig von einander differiren, so lassen sich doch in einzelnen Fällen dieselben praktisch verwerthen, wie aus folgenden Beispielen zu ersehen ist.

1. Das Ceyloner Zimmtöl, dessen Preis bekanntlich sehr hoch ist, kommt häufig mit dem viel billigeren Chinesischen Zimmtöl verfälscht in den Handel. Aber der Brechungsindex des ersteren ist 1,563, während der des letzteren auf 1,593 steigt. Setzen wir den Fall das Ceyloner Zimmtöl enthielte $^1/_{10}$ Chinesisches, so wird der Exponent dieser Mischung den des reinen Oels um $^3/_{1000}$ übersteigen und diese Differenz kann noch leicht gefunden werden, wie sich B. durch das Experiment überzeugte.

2. $^1/_{10}$ Terpentinöl dem Sassafrasöl beigemischt bringt den Exponenten des letzteren von 1,541 auf 1,534, und das ist nach B. eine Differenz, die der Beobachtung nicht entgehen kann.

3. $^1/_5$ Citronenöl dem ätherischen Kamillenöl zugemischt wird den Brechungsindex des letzteren von 1,462 auf 1,466 erhöhen. — Es versteht sich von selbst, dass bei allen diesen Bestimmungen die Temperatur von 12° C., bei welcher die Exponenten der reinen Oele bestimmt wurden, eingehalten werden muss. B. hat oben gezeigt, wie man mit Hülfe des Drehungsvermögens eine Verfälschung des Oleum camomillae mit Terpentinöl entdecken kann; aber auch das Citronenöl wird häufig zu diesem Zwecke benutzt. Citronenöl und Terpentinöl haben aber ein entgegengesetztes Drehungsvermögen, so dass man durch Mischung beider leicht ein Gemenge herstellen kann, welches mit dem Kamillenöl ein gleiches Drehungsvermögen (+ 48,8) zeigt. Eine Verfälschung mit einem solchen Gemenge von Terpentin- und Citronenöl kann dann natürlich durch die Untersuchung im polarisirten Lichte nicht entdeckt werden, ja diese Prüfung wird das Kamillenöl rein erscheinen lassen, wenn es auch bedeutende Mengen dieses Gemenges enthält. Bestimmt man aber nun auch den Brechungsindex bei 12° C., so wird dieser in der That höher gefunden als er sein muss, und die Differenz

wird um so grösser, je mehr das fragliche Kamillenöl von solchem Gemenge enthält.

Fette Oele und Copaivabalsam. Die folgende Tabelle gibt die von Buignet für diese Körper bei 22° C. und für den grünen Strahl erhaltenen Brechungsexponenten.

Copaivabalsam	1,513
Leberthran vom Rochen	1,486
Thran vom Haifisch	1,481
Leinöl	1,481
Ricinusöl	1,481
Leberthran vom Stockfisch	1,481
Mohnöl	1,479
Wallnussöl	1,477
Kohlrapsöl	1,475
Rübsaamenöl	1,475
Fischthran (Huile de poisson)	1,474
Oel der süssen Mandeln	1,471
Haselnussöl	1,470
Olivenöl	1,470

Wie man sieht ist die Differenz bei den fetten Oelen noch geringer als bei den ätherischen, sie beträgt zwischen den äussersten Gliedern dieser Reihe nur $^{43}/_{1000}$. Dennoch gibt es einige Fälle von Verfälschungen, die durch die Bestimmung des Brechungsindex entdeckt werden können.

Das Oel der süssen Mandeln soll zuweilen mit Mohnöl verfälscht werden. Nehmen wir den Fall die Mischung bestände aus gleichen Theilen beider Oele, so wird der Brechungsindex zu 1,475 gefunden werden, während der des reinen Mandelöls nur 1,471 ist. B. überzeugte sich hiervon durch den Versuch.

Ebenso ist das Olivenöl häufig verfälscht mit Mohnöl, und auch eine solche Mischung kann durch das Steigen des Brechungsexponenten erkannt werden, wenn das zugemischte Mohnöl nicht zu gering ist. Namentlich aber scheint diese Prüfung beim Copaivabalsam von Nutzen zu sein, welcher nach B. häufig mit Ricinusöl verfälscht sein soll. Eine solche Verfälschung ist um so schwieriger zu entdecken, da sich das Ricinusöl ebenfalls in Alkohol auflöst. Die Prüfung im Polarisationsapparat kann in diesem Falle sehr wenig nützen, weil, wie oben bemerkt, die verschiedenen Sorten Copaivabalsam des Handels ein sehr

verschiedenes Drehungsvermögen zeigen. Solche Schwankungen hat B. aber beim Brechungsexponenten nicht gefunden, ebensowenig bei den verschiedenen Sorten Ricinusöl. Die Differenz der Brechungsexponenten beider Körper beträgt in der That $^{32}/_{1000}$ und da eine bestimmte Mischung beider den berechneten Brechungsexponenten wirklich bei der Bestimmung zeigt, wovon sich B. überzeugte, so kann man Differenzen von mehreren Tausendstel, die schon bei verhältnissmässig geringen Beimischungen von Ricinusöl eintreten müssen, leicht finden. Buignet stellte sich Mischungen von Copaivabalsam mit $^1/_{10}$, $^1/_5$ und $^1/_4$ Ricinusöl dar, und konnte in jedem Falle die Differenz im Exponenten leicht und sicher bestimmen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen. In einer früheren Mittheilung hat Carius eine neue Methode der Elementaranalyse organischer Körper zur Bestimmung der Elemente ausser C, H, N und O beschrieben, welche darin besteht, dass die organischen Substanzen im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure erhitzt, und die dadurch erhaltenen Oxydationsproducte untersucht werden (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 116, pag. 1). Diese Methode gibt bei Bestimmung des S, P, As und Metallen in organischen Verbindungen vorzügliche Resultate. Carius theilte ferner schon mit, dass sich die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nach derselben Methode mit grosser Schärfe und Sicherheit ausführen lasse, sobald man nur wegen eines möglichen Verlustes dieser Körper in Gasform einige Vorsichtsmaassregeln anwendet. Carius glaubte früher, dass sich bei der Oxydation der Chlor, Brom oder Jod enthaltenden Körper neben Chlorwasserstoff und freiem Chlor, Brom oder Jod auch wenigstens kleine Mengen von Jodsäure und vielleicht auch Bromsäure bilden könnten. Weitere Versuche zeigten jedoch, dass sich niemals Jodsäure bildet, sobald, wie diess immer der Fall ist, eine genügende Menge von salpetriger Säure, die die Jodsäure unter Abscheidung von Jod reducirt, auftritt. — Carius verwandelte früher das Chlor, Brom oder Jod, welches nach Beendigung der Oxydation abgeschieden war, durch schweflige Säure in die Wasserstoffsäuren. Abgesehen davon, dass dadurch die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels unausführbar wird, erfordert das Oeffnen des Rohrs auch einige Uebung. Durch die reducirende Wirkung der salpetrigen Säure wird es nun aber möglich, die Bestimmung von Chlor, Jod oder Brom in orga-

nischen Verbindungen zu einem der einfachsten und exactesten analytischen Versuche zu machen. Man hat nur nöthig, der Substanz und Salpetersäure salpetersaures Silberoxyd in kleinem Ueberschuss zuzusetzen, dann das Rohr zuzuschmelzen und zu erhitzen. Alles Chlor, Jod und Brom der organischen Verbindung wird als Chlorsilber etc. abgeschieden und zwar findet die Zersetzung der organischen Substanz bei Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd ausserordentlich leicht statt, bei den meisten Körpern theilweise sogar schon in der Kälte. Die völlige Abscheidung von Chlor, Jod und Brom ist nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihen schwieriger; bei solchen Körpern ist es dann sehr zweckmässig, einen Zusatz von saurem chromsauren Kali zu machen, wodurch die Oxydation sehr leicht und vollständig, und zwar allein auf Kosten der Chromsäure erfolgt. Das im letzteren Falle gleichzeitig entstehende chromsaure Silberoxyd wird leicht und vollständig entfernt, wenn man die saure Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Chlorsilbers stark verdünnt und erhitzt. — Der Niederschlag wird in allen Fällen mit der zertrümmerten Glaskugel gewogen und deren Gewicht in Abzug gebracht (siehe die oben citirte Abhandlung von Carius in den Annalen. Bd. 116, pag. 1).

Die in verschiedener Art modificirten Versuche zeigten, dass selbst ein sehr grosser Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd die Löslichkeit des Chlorsilbers nicht merklich erhöht, und also ganz unschädlich ist. Dagegen wird Chlorsilber sehr erheblich gelöst von einem grossen Ueberschuss auch sehr verdünnter freier Salpetersäure, welche letztere daher in allen Fällen durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron entfernt werden muss. (Verhandlungen des naturhist.-medic. Vereins in Heidelberg. — Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. XVI., pag. 283.) In Betreff des Verhaltens des Chlorsilbers zu Salpetersäure vergleiche Seite 217.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Tabellen für die specifischen Gewichte uud Procentgehalte von Albumin-, Harnstoff- und Gummilösungen. Willibald Schmidt gibt in einer längeren Abhandlung über die Beschaffenheit des Filtrats bei Filtrationen von Gummi-, Albumin- etc. Lösungen durch thierische Membran (Poggend. Annal. Bd. 114, pag. 337) folgende Tabellen.

I. Tabelle für die specifischen Gewichte und Procentgehalte von Albuminlösungen.

s = spec. Gew. bei 15° C. — p = Procentgehalt (100 Th. Flüssigkeit enthalten p Grm. fester Substanz). — D = Differenzen zur Interpolation.

s	p	D	s	p	D
1,001	0,30136	0,30048	1,013	3,84945	0,28999
1,002	0,60184	0,29961	1,014	4,13944	0,28911
1,003	0,90145	0,29874	1,015	4,42855	0,28824
1,004	1,20019	0,29786	1,016	4,71679	0,28736
1,005	1,49805	0,29699	1,017	5,00415	0,28649
1,006	1,79504	0,29611	1,018	5,29064	0,28562
1,007	2,09115	0,29524	1,019	5,57626	0,28474
1,008	2,38639	0,29436	1,020	5,86100	0,28387
1,009	2,68075	0,29348	1,021	6,14487	0,28299
1,010	2,97423	0,29262	1,022	6,42786	0,28211
1,011	3,26685	0,29174	1,023	6,70997	0,28124
1,012	3,55859	0,29086	1,024	6,99121	0,28037
1,013	3,84945		1,025	7,27158	

II. Tabelle für die specifischen Gewichte und Procentgehalte von Harnstofflösungen.

Schmidt fügt dieser Tabelle unter der Rubrik q noch den Betrag hinzu, um welchen der aus den drei ersten Columnen berechnete Procentgehalt für je 1° zu vermehren oder zu vermindern ist, wenn die Temperatur bei der Bestimmung des spec. Gewichtes höher oder niedriger als 15° C. ist.

s	p	D	q
1,001	0,35780	0,35748	0,00825
1,002	0,71528	0,35717	0,00860
1,003	1,07245	0,35684	0,00900
1,004	1,42929	0,35652	0,00943
1,005	1,78581	0,35621	0,00993
1,006	2,14202	0,35588	0,01049
1,007	2,49790	0,35556	0,01102
1,008	2,85346	0,35525	0,01172
1,009	3,20871	0,35492	0,01242
1,010	3,56363	0,35460	0,01319
1,011	3,91823	0,35429	0,01403
1,012	4,27252	0,35396	0,01494
1,013	4,62648	0,35365	0,01592
1,014	4,98013	0,35332	0,01696
1,015	5,33345	0,35301	0,01807
1,016	5,68646	0,35268	0,01925
1,017	6,03914	0,35237	0,02050
1,018	6,39151	0,35204	0,02183
1,019	6,74355	0,35173	0,02334
1,020	7,09528		0,02503

III. Tabelle für die specifischen Gewichte und Procentgehalte von Gummilösungen.

s	p	D	s	p	D
1,001	0,28825	0,28778	1,030	8,44174	0,27406
1,002	0,57603	0,28731	1,031	8,71580	0,27359
1,003	0,86334	0,28683	1,032	8,98939	0,27311
1,004	1,15017	0,28636	1,033	9,26250	0,27264
1,005	1,43653	0,28588	1,034	9,53514	0,27217
1,006	1,72241	0,28542	1,035	9,80731	0,27169
1,007	2,00783	0,28494	1,036	10,07900	0,27122
1,008	2,29277	0,28447	1,037	10,35022	0,27074
1,009	2,57724	0,28399	1,038	10,62096	0,27027
1,010	2,86123	0,28352	1,039	10,89123	0,26980
1,011	3,14475	0,28305	1,040	11,16103	0,26933
1,012	3,42780	0,28257	1,041	11,43036	0,26885
1,013	3,71037	0,28210	1,042	11,69921	0,26838
1,014	3,99247	0,28162	1,043	11,96759	0,26791
1,015	4,27409	0,28115	1,044	12,23550	0,26743
1,016	4,55524	0,28068	1,045	12,50293	0,26696
1,017	4,83592	0,28021	1,046	12,76989	0,26649
1,018	5,11613	0,27974	1,047	13,03638	0,26601
1,019	5,39587	0,27927	1,048	13,30239	0,26554
1,020	5,67514	0,27879	1,049	13,56793	0,26507
1,021	5,95393	0,27832	1,050	13,83300	0,26460
1,022	6,23225	0,27784	1,051	14,09760	0,26412
1,023	6,51009	0,27737	1,052	14,36172	0,26365
1,024	6,78746	0,27690	1,053	14,62537	0,26318
1,025	7,06436	0,27642	1,054	14,88855	0,26270
1,026	7,34078	0,27595	1,055	15,15125	0,26223
1,027	7,61673	0,27548	1,056	15,41348	0,26175
1,028	7,89221	0,27500	1,057	15,67523	0,26128
1,029	8,16721	0,27453	1,058	15,93651	0,26081
1,030	8,44174		1,059	16,19732	0,26034
			1,060	16,45766	

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Salpetrigsaure Salze in natürlichen Gewässern. Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. 84. 227) macht darauf aufmerksam, dass salpetrigsaure Salze in der Natur sehr verbreitet vorkommen: er fand sie im Chilisalpeter, im Mauersalpeter und stets, wenn auch in sehr variirender Menge, im Regen- und Schneewasser. Dr. B. M. Lersch (die Burtscheider Thermen bei Aachen) theilt ganz neuerdings mit, dass er solche auch und zuweilen in relativ bedeutender Menge in den Burtscheider Thermalwassern aufgefunden habe. Er wandte zur Nachweisung Jodkaliumkleister und verdünnte Schwefelsäure an und vergewisserte sich auf's Sorgfältigste, dass die angewandten Reagentien frei von allen sonstigen Stoffen waren, welche die Bildung von Jodamylum hätten hervorrufen können. In der Regel wurden 2 Tropfen nach Schönbein's Angabe bereiteter Jodkalium-Stärkekleister (diese Zeitschrift I. Seite 10), 6—8 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und von dem zu prüfenden Wasser ein oder mehrere Tropfen bis zu 10 CC. zugefügt.

Im Sommer gefülltes Burtscheider Thermalwasser, welches mehrere Monate in angebrochenen Flaschen unter gutem Verschlusse im Tageslichte gestanden hatte, bewirkte sogleich starke Bläuung. Das Destillat des Wassers bewirkte keine Bläuung; wurde aber vor dem Destilliren Schwefelsäure zum Wasser gesetzt, so ging der das Jodkalium zersetzende Stoff in's Destillat über. Einige Tropfen des Destillates genügten, um sofort tiefblaue Farbe hervorzurufen. Beim Abdampfen zur Trockne und selbst bei einem 2 Minuten fortgesetzten Rothglühen des Rückstandes wurde der fragliche Körper nicht zersetzt. Destillirte man den geglühten Rückstand mit Wasser und Schwefelsäure, so erwies sich das Destillat stark bläuend.

Auch in einigen Sintern der Burtscheider Quellen, z. B. in dem grauen, vielleicht über 1500 Jahre alten, eines Bassins des altrömischen Bades bei der Aachener Kaiserquelle, im gelblich-bräunlichen Sinter, der sich im Burtscheider Rosenbade in einer Röhre angesetzt hatte etc. fand

sich der in Rede stehende Stoff; ein sehr weisser tropfsteinförmiger Sinter aus dem Burtscheider Karlsbade war frei davon. Auch in dem Kalksteine, woraus die Quellen kommen, fand sich etwas von dem fraglichen Stoff.

Bei einer vergleichenden Untersuchung beseitigte Lersch den die Jodamylum-Reaction störenden Einfluss des in dem Wasser der Quelle enthaltenen Schwefelwasserstoffs dadurch, dass er die Wasser bei Luftzutritt mehrere Monate stehen liess. Die Unterschiede, welche die Wasser der verschiedenen Quellen zeigten, waren sehr bedeutend; von der geschwefelten Krebsbadquelle genügten 0,15—0,2 CC. zur Bläuung, während 5—10 CC. vom Viktoriabrunnen, vom Karlsbad (Brunnen II.) und vom Kaiserbade nicht oder fast nicht vermögend waren, eine Färbung, wenn nicht nach langem Stehen, hervorzurufen. Unterschwefligsaure Salze waren nicht die Ursache des unactiven Zustandes letzterer Wasser, denn ein Zusatz derselben zu Jodamylum wirkte darauf nicht anders, als destillirtes Wasser.

Dass der das Jodkalium zersetzende Stoff in der That salpetrige Säure sei, davon überzeugte sich Wildenstein dadurch, dass er das unter Zusatz von etwas Schwefelsäure dargestellte chlorfreie Destillat weiter prüfte. Dasselbe hatte deutlich das Vermögen, übermangansaures Kali zu entfärben und brachte mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul eine bräunliche Farbe hervor.

Das im März frisch den Quellen entnommene Wasser verhielt sich wesentlich anders, als das aufbewahrte. Es wurde das Wasser von 16 Brunnen untersucht und zwar sowohl im natürlichen Zustande, als nach Beseitigung vorhandener Schwefelverbindungen mittelst schwefelsauren Silberoxyds. Diessmal enthielt keines dieser Wasser die geringste Spur salpetriger Säure. Als 7 Tage nach der Fällung die Proben wieder untersucht wurden, fanden sich zwei, welche schon beträchtliche Spuren salpetriger Säure enthielten. Dabei war bemerkenswerth, dass die mit Silberlösung versetzten Wasser stärker reagirten, als die mit Silber nicht versetzten.

Lersch nimmt an, die salpetrige Säure komme nicht ursprünglich als solche im Burtscheider Thermalwasser vor, sondern bilde sich erst beim Aufbewahren, ob durch Reduction salpetersaurer Salze, ob durch Oxydation von Ammoniak lässt er noch dahingestellt, neigt sich aber eher zur letzteren Annahme.

Gelegentlich bemerkt der Verfasser, dass einige Pumpwasser, welche untersucht wurden, sowie Karlsbader Sprudel und Kissinger Bitterwasser, beide wohl ein Jahr auf Krügen, salpetrige Säure nicht enthielten.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in natürlichen Gewässern. Wie sich aus dem vorigen Artikel ergibt, werden natürliche Gewässer öfters salpetrigsaure Verbindungen enthalten. Lersch (a. a. O. S. 138) macht daher darauf aufmerksam, dass in solchen die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes mittelst Jodlösung zu niedrig ausfallen müsse, weil die beiden Reactionen einander entgegen wirken.

Ich bemerke dazu, dass diess nur dann der Fall sein würde, wenn man das Titriren im angesäuerten Wasser vornehmen wollte, während ein Einfluss nicht statt findet, wenn man mit einem freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und doppeltkohlensaures Natron enthaltenden Wasser arbeitet. Ich habe darüber einige Versuche angestellt, welche diess zur Genüge darthun.

In destillirtem Wasser wurde etwas doppelt-kohlensaures Natron gelöst, einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, um einen Theil des Natrons zu binden und etwas Kohlensäure in Freiheit zu setzen, und ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zugefügt.

50 CC. dieser Flüssigkeit erforderten, nach Zusatz von Stärkekleister, von einer Jodlösung, welche in 1 CC. 1 Milligramm Jod enthielt, 2.2 CC.

50 CC., nach Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kali gleich behandelt, erforderten 2,1 CC.

50 CC., wiederum ohne Zusatz von salpetrigsaurem Kali behandelt, erforderten 2,05 CC.

50 CC., nach Zusatz von relativ viel der verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kali behandelt, erforderten 2,03.

Man erkennt, dass die Abnahme der Jodmenge nicht beeinflusst wurde von dem Zusatz des salpetrigsauren Kali's, sondern bedingt war durch die rasch fortschreitende Veränderung, welcher ein so verdünntes Schwefelwasserstoffwasser an und für sich unterliegt.

Zur Bestimmung der organischen Materien in natürlichen Gewässern. Bekanntlich hat schon 1849 Forchhammer übermangansaures Kali vorgeschlagen, um mittelst desselben die Menge der in natürlichen Gewässern enthaltenen organischen Materien zu bestimmen. Dasselbe Mittel ist später von Schrötter, dann von Monnier und zuletzt von Hervier empfohlen worden. Da man nun, wie sich aus dem vorletzten Artikel ergibt, in den Gewässern häufig salpetrigsauren Salzen begegnet, so mache ich darauf aufmerksam, dass die verbrauchte Menge der Chamäleonlösung in dem Falle durchaus nicht mehr als Maassstab der organischen Materien gelten kann, wenn jene vorhanden sind, namentlich wenn man — wie diess z. B. nach Monnier's Ver-

fahren (Compt. rend. 50. 1084, Dingler's polyt. Journ. 157. 132) geschieht — die Chamäleonlösung auf angesäuertes Wasser wirken lässt, indem unter diesen Umständen die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure Chamäleon sogleich reducirt. Auch dann, wenn man — wie bei dem Verfahren von Forchhammer (Instit. 1849. 383. — Chem. Gaz. 1849. 407. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1849. 603) die Chamäleonlösung auf das nicht angesäuerte siedende Wasser wirken lässt, kann salpetrigsaures Salz störend wirken; denn obgleich salpetrigsaures Kali oder Natron das übermangansaure Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt, so geschieht diess doch sehr auffällig, sobald eine geringe Menge eines Ammonsalzes zugegen ist.

Bestimmung des Natronsalpeters in Kalisalpeter. Anthon (Dingler's polyt. Journ. 149. 190) hat vorgeschlagen, den Gehalt eines Kalisalpeters an Natronsalpeter dadurch zu ermitteln, dass man durch Zusammenbringen von 1 Theil des Salzgemenges mit ½ Theil Wasser eine bei 13° R. gesättigte Lösung darstellt und deren spec. Gewicht ermittelt. Je mehr Natronsalpeter vorhanden, um so grösser ist das spec. Gewicht. Aus einer diese Relation für verschiedene Gehalte ausdrückenden Tabelle wird auf Grundlage des ermittelten spec. Gewichtes der gesättigten Lösung der Gehalt des Salzgemenges an Natronsalpeter abgelesen.

Bolley (Schweizerische polytechnische Zeitschrift 1861. VI. 98. — Dingler's polyt. Journ. 162. 214) veranlasste zwei Praktikanten seines Laboratoriums, die Herrn Piccard und Cornu, Prüfungen von bekannten Gemischen aus Kali- und Natronsalpeter nach der Anthon'schen Methode auszuführen. Die Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden, schwankten zwischen 13 und 16° C. Im Folgenden stelle ich die erhaltenen Resultate mit denen Anthon's zusammen. Es entspricht

		nach Anthon	nach Piccard und Cornu.
1	Proc. Natronsalpeter . .	1,163	— —
2	„ „ . .	— —	1,1609
3	„ „ . .	1,195	— —
4	„ „ . .	— —	1,1792
6	„ „ . .	1,217	— —
10	„ „ . .	1,242	— —
18	„ „ . .	— —	1,2960
20	„ „ . .	— —	1,3158

Durch Interpoliren findet man in der Anthon'schen Scale für 2 Proc. ein spec. Gewicht von 1,179. Diess entspräche schon 4 Proc. nach den Versuchen von Piccard und Cornu; und für 4 Proc. ein spec. Gewicht von 1,2023, was (durch Interpolation gefunden) in der Scale von Piccard und Cornu schon etwas über 7 Proc. ausmachte. Die Unterschiede der Temperaturen, bei denen die Bestimmungen vorgenommen wurden, erklären diese auffallenden Differenzen nicht, denn Piccard und Cornu fanden, dass eine gesättigte Lösung eines 20 Proc. Natronsalpeter enthaltenden Salzgemisches

bei	8° C.	=	1,299	spec. Gewicht
„	16° C.	=	1,318	„ „
„	18° C.	=	1,323	„ „

zeigte. Diess entspricht für eine Differenz von 10° C. einem Unterschiede des spec. Gewichts von 0,026, während die Piccard-Cornu'schen Bestimmungen, bei einer Temperaturdifferenz von höchstens 2 bis 3° C. vorgenommen, für die 2 Proc. Natronsalpeter entsprechende Lösung von 0,0181 und für die 4 Proc. entsprechende gar um 0,0231 von den Angaben der Anthon'schen Scale abweichen.

Die Dichtigkeitsdifferenzen für 1 Proc. Zunahme an Natronsalpeter betragen

bei Anthon

zwischen	1	und	3	Proc.	0,0160
„	3	„	6	„	0,0070
„	6	„	10	„	0,0062
„	10	„	40	„	0,0064

bei Piccard und Cornu

zwischen	2	und	4	Proc.	0,00915
„	4	„	18	„	0,00833.

In der Reihe von Anthon fallen also plötzlich zwischen 3 und 6 Proc. Natronsalpetergehalt die Gewichtsdifferenzen auf mehr als die Hälfte pro Procent und später werden sie wieder etwas grösser.

Ehe diese Hindernisse und Widersprüche für Herstellung einer vollständigen Scale durch Interpolation beseitigt und die noch vorhandenen Unsicherheiten in Betreff des spec. Gewichtes einer bei der Normaltemperatur gesättigten Lösung reinen Kalisalpeters gehoben sind (Anthon gibt für 16,14° C. 1,140, — Gerlach für 15° C. 1,14417, — Piccard und Cornu für 15,2° C. 1,14018) kann, wie Bolley mit Recht bemerkt, die Anthon'sche Methode nicht mit Vertrauen angewandt werden.

Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen und Kupferkiesen. J. Pelouze (Compt. rend. LIII. 685) empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Rückständen vom Rösten der Kiese ein neues maassanalytisches Verfahren. Die Grundlage desselben ist folgende: Schmelzt man das gepulverte Schwefelmetall mit chlorsaurem Kali und einer genau gewogenen Menge kohlensauren Natrons (unter Zusatz von Kochsalz, um ein zu lebhaftes Verbrennen zu hindern), so geht der Schwefel in Schwefelsäure über, welche einen Theil des Natron's (oder Kali's, was für das Resultat der Analyse gleichgültig ist) sättigt. Zur Neutralisation der ganzen ursprünglich zugesetzten Menge von kohlensaurem Natron würde eine bestimmte Menge einer titrirten Säure erforderlich gewesen sein, zum Neutralisiren der aus der Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugten Flüssigkeit gebraucht man natürlich weniger, und zwar in demselben Maasse weniger, als die Menge des zu Schwefelsäure verbrannten Schwefels grösser ist, so zwar, dass die Differenz zwischen der Säuremenge, welche dem angewandten kohlensauren Natron entspricht und der zur Neutralisation der Schmelzlauge gebrauchten der Ausdruck für den Schwefel in dem angewandten Kiese ist, wenn man für 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Schwefel setzt.

Diess das Princip. Ob man die alkalimetrische Bestimmung nach der in Frankreich üblichen Descroizilles-Gay-Lussac'schen Methode und mittelst einer Schwefelsäure von 100 Grm. HO, SO_3 im Liter, wie diess Pelouze empfiehlt, oder nach der in Deutschland jetzt mehr gebrauchten Fr. Mohr'schen Methode mittelst Normalsäure und Rücktitrirung mit Normalnatronlauge ausführt, ist für die Sache natürlich an und für sich gleichgültig. Doch dürfte letzteres Verfahren auch hier als das genauere und die Rechnung erleichternde den Vorzug verdienen. Bei der Gay-Lussac'schen Schwefelsäure entsprechen 1000 CC. 100 Grm. HO, SO_3 oder 32,653 Grm. Schwefel, bei den Aequivalent-Normalsäuren entsprechen 1000 CC. 49 Grm. HO, SO_3 oder 16 Grm. Schwefel.

Ausführung des Verfahrens. Man mengt 1 Grm. höchst fein zerriebenen Kieses mit 5 Grm. (genau gewogen) vollkommen reinem und wasserfreiem kohlensauren Natron [1]), fügt 7 Grm. (annähernd gewogen) chlorsaures Kali und 5 Grm. (annähernd gewogen) geschmolzenes oder wenigstens ganz entwässertes Kochsalz zu, mischt genau und erhitzt

---

[1]) Sollte solches nicht zur Hand sein, so liesse sich der Versuch auch mit einem nicht ganz reinen kohlensauren Natron ausführen; nur müsste man alsdann durch eine besondere Probe ermitteln, wie viel der titrirten Säure 5 Grm. entsprechen. R. F.

das Gemenge während 8—10 Minuten nach und nach bis zur dunklen Rothgluth in einem schmiedeeisernen Löffel. Nach dem Erkalten behandelt man 5—6 Mal mit heissem Wasser. Die Lösung bringt man mittelst einer Pipette auf ein Filter. Zuletzt kocht man den Rückstand mit Wasser aus und wäscht ihn auf dem Filter vollends mit siedendem Wasser aus. Filtrate und Waschwasser werden schliesslich nach einer der oben genannten Methoden alkalimetrisch bestimmt und der Schwefelgehalt in angegebener Art berechnet. Eine aus Quarz, Schwerspath oder Kalkstein bestehende Gangart übt keinen störenden Einfluss auf das Verfahren aus. Der Sicherheit wegen prüft man schliesslich den unlöslichen Rückstand der Schmelze durch Behandeln einer Probe mit Salzsäure ob er schwefelfrei ist.

Pelouze hat sich überzeugt, dass bei der Oxydation der Kiese durch die genannten Schmelzmittel schweflige Säure nicht auftritt. Das Verfahren erfordert 30—40 Minuten Zeit und liefert Resultate, welche nur um 1—1 $^1/_2$ Proc. von dem wahren Gehalte abweichen. Es wird diess von dem Verfasser auf Grundlage mehrfacher Versuche ausdrücklich hervorgehoben.

Bei Anwendung der Methode auf geröstete Kiese bleibt der Zusatz von Kochsalz weg. — P. nimmt 5 Grm. gerösteten Kies, 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron und 5 Grm. chlorsaures Kali. Im Uebrigen bleibt sich das Verfahren gleich.

Verlust an kohlensaurem Natron hat zur Folge, dass man den Schwefelgehalt zu hoch findet. Die beim Schmelzen zuzusetzende Kochsalzmenge kann man nach der Beschaffenheit der Kiese ändern und sie steigern, bis die Oxydation ohne Feuererscheinung erfolgt.

Zur Analyse des Roheisens. Bereits im ersten Hefte dieser Zeitschrift Seite 112 habe ich auf die Methode von Weyl aufmerksam gemacht, Gusseisen unter Anwendung eines galvanischen Stromes zu lösen. Mittlerweile hat der Verfasser seine Methode in einem weiteren Aufsatze (Pogg. Annal. 114. 507) etwas ausführlicher entwickelt. Ich ergänze daher das früher Mitgetheilte im Folgenden.

Das zu lösende Eisenstück wird durch eine mit Platinspitzen versehene Pincette, in welche der positive Poldraht endet, gehalten und taucht nur so weit in die Säure ein, dass die Berührungsstellen zwischen Pincette und Eisen nicht von derselben benetzt werden, weil sonst, wenn diess stattfände, durch die zwischen den Platinspitzen und dem Eisen ausgeschiedene Kohle sehr bald der ganze Lösungsprocess gestört würde. — Die Regulirung des Stromes und somit die Verhinderung der Bil-

dung von Eisenchlorid wird dadurch bewerkstelligt, dass man die Elektroden mehr oder weniger von einander entfernt. — Das zwischen den Platinspitzen bis zur Oberfläche der Säure unverändert zurückbleibende Eisenstückchen wird nach vollständiger Lösung des übrigen in die Säure eintauchenden Theiles von der ihm anhängenden Kohle getrennt und zurückgewogen. Die ausgeschiedene Kohle selbst wird auf einem Asbestfilter gesammelt, in einem Luftstrome getrocknet, mit Kupferoxyd gemengt und unter schliesslichem Ueberleiten von Sauerstoff nach Art der organischen Elementaranalyse verbrannt.

Der Verfasser theilt die Resultate von nach verschiedenen Methoden ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen in einem und demselben Spiegeleisen mit und beweist hierdurch, dass nach der neuen Methode Resultate erhalten werden, welche ganz übereinstimmen mit denen anderer guten Methoden. Ein Hauptgewicht legt der Verfasser bei der neuen Methode darauf, dass man das zu untersuchende Eisen nicht zu zerkleinern braucht, eine Operation, welche bei vielen Eisensorten ohne Verunreinigung derselben nicht auszuführen ist.

Ermittelung und Bestimmung der Verunreinigungen käuflichen Kupfers. F. A. Abel und F. Field (Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861. 667) bedienten sich zu obigem Zwecke der folgenden eigenthümlichen Methode: das Kupfer wird in Salpetersäure gelöst und so viel gelöstes salpetersaures Bleioxyd zugefügt, dass Kupfer und Blei ungefähr in dem Verhältnisse 40 : 1 stehen. Zu dem Gemische setzt man dann einen Ueberschuss von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Arsen, Antimon, Zinn und Wismuth werden hierdurch sammt dem Blei niedergeschlagen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Oxalsäure gekocht, welche Arsen, Antimon (und Zinn?) auflöst. Die saure Lösung übersättigt man mit Ammon und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die etwa gefällten Spuren von Schwefelkupfer werden durch ein Filter getrennt und aus dem Filtrat Arsen und Antimon durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt. Wenn nöthig leitet man nochmals Schwefelwasserstoff ein.

Das bei dem Blei zurückgebliebene Wismuth wird entdeckt, indem man den Niederschlag in Salpetersäure löst, die Lösung nahezu neutralisirt und dann Jodkalium zusetzt, den entstandenen Niederschlag dann in siedendem Wasser löst und die Lösung zur Krystallisation hinstellt. Wenn nur sehr geringe Spuren von Wismuth zugegen sind, so ist das krystallisirende Jodblei orange gefärbt, ist mehr vorhanden, so wird die Farbe roth, bis braun.

Die Verfasser haben ausserdem gefunden, dass arsenhaltiges Kupfer beim Kochen mit Salzsäure Arsenwasserstoff entwickelt.

Belege, wodurch die Vorzüge der neuen Methoden gegenüber den üblichen Verfahrungsweisen bewiesen würden, sind nicht beigefügt.

Prüfung der Essigsäure auf Empyreuma. Lightfoot (Chem. News 1861. No. 104. S. 290) empfiehlt zur Prüfung der Essigsäure auf einen geringen, durch Geschmack und Geruch nicht mehr erkennbaren Gehalt an Empyreuma das übermangansaure Kali. Man neutralisirt die Essigsäure mit kohlensaurem Natron oder Kali und fügt tropfenweise Chamäleonlösung zu. War die Essigsäure rein, so färbt sich die Flüssigkeit roth und bleibt unverändert, enthält sie dagegen die geringste Spur von Empyreuma, so wird das übermangansaure Kali sogleich entfärbt und nach kurzer Zeit scheidet sich ein brauner Niederschlag ab.

Prüfung des Essigs auf seine Stärke. Dr. Paul Bronner (Würtembergisch. Gewerbeblatt 1861. No. 42. — Dingler's polytechn. Journ. 162. 290) empfiehlt statt des Otto'schen Acetometers die Mohr'sche Bürette und eine in Zehntelcubikcentimeter getheilte Pipette, gleichviel ob man Ammoniakflüssigkeit oder Natronlauge als Probeflüssigkeit wähle. Ersterer gibt er den Vorzug, weil man sie im Handel rein beziehen und weil man ihre Stärke durch Bestimmung des specifischen Gewichts leicht controliren könne. Der Verflüchtigung des Ammoniaks müsse natürlich durch geeignetes Aufbewahren und passendes Verfahren beim Füllen der Büretten vorgebeugt werden.

Der Verf. gibt Vorschriften zu Probeflüssigkeiten von verschiedener Stärke, welche, wenn man 10 Grm. Essig zur Prüfung verwendet, jede Rechnung entbehrlich machen.

1. Soll jeder verbrauchte Cubikcentimeter 1 Proc. wasserfreie Essigsäure angeben, so müssen 10 CC. Normalkleesäure durch 4,9 CC. [1]) der alkalischen Flüssigkeit, oder 10 CC. der letzteren durch 19,6 CC. Normalkleesäure gesättigt werden. Ist die alkalische Flüssigkeit wässriges Ammoniak, so muss sie 3,3817 Proc. Ammoniakgas enthalten und bei 14° C. ein spec. Gewicht von 0,9857 zeigen. Zur Erleichterung der Herstellung einer solchen Ammoniakflüssigkeit gibt der Verf. eine Tabelle, welche — Kenntniss des spec. Gewichts der Ammoniaklösung vorausgesetzt — angibt, wieviel Cubikcentimeter derselben man mit Wasser bis auf 1 Liter verdünnen müsse.

---

[1]) Diese Zahl ist falsch, die richtige ist 5,1 CC. (R. F.)

2. Soll jeder verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Proc. wasserfreie Essigsäure angeben, so müssen 10 CC. der alkalischen Flüssigkeit 19,6 CC. Zehntelnormalkleesäure sättigen. Ammoniakflüssigkeit zeigt alsdann bei 14° C. ein spec. Gewicht von 0,9985 und enthält 0,338 Proc. NH_3.

3. Soll jeder verbrauchte Cubikcentimeter 1 Proc. Essigsäurehydrat angeben, so müssen 10 CC. der alkalischen Flüssigkeit 16,6 CC. Normalkleesäure sättigen. Ammoniakflüssigkeit zeigt alsdann ein spec. Gewicht von 0,9878 bei 14° und enthält 2,868 Proc. NH_3.

4. Sollen die verbrauchten Cubikcentimeter die Anzahl der Grane reinen kohlensauren Kali's angeben, welche erforderlich sind, um 1 Unze Essig zu neutralisiren, so müssen 10 CC. der alkalischen Flüssigkeit 30,1 CC. Zehntelnormalkleesäure sättigen.

Der Verfasser gibt der Ammoniakflüssigkeit No. 1 den Vorzug. Um Procente an wasserfreier Essigsäure in Procente an Essigsäurehydrat zu verwandeln, multiplicirt man mit 1,17, und um zu erfahren, wie viel Grane reinen kohlensauren Kali's ein Essig sättigt, multiplicirt man die Procente an wasserfreier Essigsäure mit 6,514 oder die Procente an Essigsäurehydrat mit 5,53.

Mohr'sche Bürette und in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte Pipette habe ich schon seit mehreren Jahren bei dem hiesigen Accis-Amt und bei den Essigfabrikanten der ganzen Umgegend in Aufnahme gebracht. Als Probeflüssigkeit lasse ich Natronlauge verwenden, von der 10,2 CC. gerade hinreichen 10 CC. Normalkleesäure so zu sättigen, dass die Farbe der zugesetzten Lackmustinktur eben blau wird. 2 CC. entsprechen alsdann 0,1 Grm. wasserfreier Essigsäure. Zur Prüfung werden 10 Grm. Essig genommen. Die zur Sättigung derselben verbrauchten Cubikcentimeter, dividirt durch 2, geben alsdann die Procente an. Zur Prüfung eines gewöhnlichen 3 bis 5 Proc. wasserfreie Essigsäure enthaltenden Essigs gebraucht man also 6—10 CC. — Ich ziehe diese Concentration den oben empfohlenen vor, weil ein Verbrauch von nur 3—5 CC., wie er bei der Flüssigkeit No. 1 statt findet, etwas gering, und ein Verbrauch von 30—50 CC., wie ihn die Anwendung der Flüssigkeit No. 2 mit sich brächte, zu gross ist, um bequem zu sein.

Die Natronlauge von obiger Concentration erhält man einfach dadurch, dass man zu je 1000 CC. Normalnatronlauge 20 CC. Wasser setzt und mischt. 1000 CC. Normalnatronlauge sättigen nämlich 51 Grm. wasserfreie Essigsäure. Fügt man 20 CC. Wasser zu jener, so sättigen

somit die 1020 CC. auch 51 Essigsäure, oder 1000 CC. sättigen 50 Essigsäure. — Nach der Mischung prüft man, ob 10 CC. Normaloxalsäure wirklich durch 10,2 CC. der Natronlauge gesättigt werden. — Umgekehrt zu verfahren, wie das Bronner zu thun scheint (denn er gibt meist an, wie viel Oxalsäurelösung 10 CC. Natronlösung entsprechen, misst also, wie es scheint, diese zuerst ab), ist dem Principe nach unrichtig, da in dem Titer der Natronlauge der zur Blaufärbung des Lackmus erforderliche kleine Ueberschuss inbegriffen ist und man beim Feststellen des Wirkungswerthes in derselben Weise verfahren muss, in welcher man bei der Prüfung verfährt.

Bestimmung des Stickstoffs in Düngern etc. James Walker (Chem. News 1860. 280) empfiehlt zur Bestimmung des Stickstoffs in Düngern etc. das durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in eine Lösung von Chlorzink zu leiten, den Niederschlag abzufiltriren, auszuwaschen, zu wägen und aus dessen Gewicht das des Ammons, beziehungsweise Stickstoffs, abzuleiten. Carey Lea (Chem. News 1861. 195) tadelt dieses Verfahren scharf. Es müsse, sagt er, ganz ungenaue Resultate geben, weil das entstehende Chlorammonium Zinkoxyd in Lösung erhalte. Bei derselben Gelegenheit greift er auch aus analogem Grunde die Kieffer'sche Methode der Acidimetrie (mittelst, einer ammoniakalischen Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd) an. Ich habe bereits im ersten Hefte dieser Zeitschrift Seite 108 darauf aufmerksam gemacht, dass die Befürchtungen des Verfassers zu weitgehend sind und die fragliche acidimetrische Methode für technische Zwecke vollkommen brauchbar bleibt. Dasselbe weist jetzt Walker (Chem. News 1861. No. 100, Seite 238) in einer Entgegnung des Carey Lea'schen Einwurfes nach. Er zeigt, dass 75—93 Theile Salmiak erforderlich sind, um 1 Theil Zinkoxyd (als frisch gefälltes Hydrat) zu lösen, und dass somit das beim Einleiten des Ammons in Chlorzink entstehende Chlorammonium nur sehr kleine Mengen Zinkoxyd gelöst erhalte und theilt eine Reihe vergleichender Bestimmungen mit, aus denen sich eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung zwischen den mit Chlorzink und den mit Platinchlorid erhaltenen Resultaten ergibt. Die mit jenem erhaltenen Resultate sind bei sehr geringen Ammoniakmengen niedriger, bei grösseren dagegen höher als die Platinresultate.

Obgleich sich aus dieser Entgegnung ersehen lässt, dass die Walker'sche Methode für technische Untersuchungen, bei welchen Annäherungswerthe genügen, brauchbar ist, so wüsste ich doch keinen Grund anzugeben, wesshalb man sie der allgemein üblichen alkalimetrischen Methode vorziehen sollte.

Bodenanalyse durch Pflanzen. Bekanntlich sind die in den Pflanzen enthaltenen anorganischen Substanzen nichts Zufälliges, sondern etwas zum Wesen der Pflanze nothwendig Gehörendes. Unsere Kenntnisse, welche anorganische Bestandtheile die oder jene Pflanze bedarf, sind noch keineswegs erschöpfend. Aus der Untersuchung der Pflanzenaschen müssen sich zwar die nothwendigen Bestandtheile ersehen lassen, aber manche derselben scheinen nur in so geringer Menge erforderlich zu sein, dass sie bei den bisherigen Analysen der Pflanzenaschen meist übersehen wurden, oft wohl einfach deshalb, weil man nicht darauf prüfte. Fürst zu Salm-Horstmar (Journ. f. prakt. Chem. 84. 140) hat neuerdings Versuche veröffentlicht, aus denen sich ergibt, dass ein Gerstenkorn keine Samen tragende Pflanze zu liefern im Stande ist, wenn im Boden Lithion- und Fluor-Verbindungen fehlen. $^1/_{100}$ Milligramm Fluorkalium und $^1/_{100}$ Milligramm salpetersaures Lithion einer künstlichen Bodenmischung zugesetzt, machten den Boden geeignet, ein Gerstenkorn zur samentragenden Pflanze zu entwickeln, während diess nicht der Fall war, wenn der eine oder der andere der beiden Zusätze weg blieb. Der Verfasser setzte nun derselben künstlichen Bodenmischung, aus welcher die Lithion- und Fluor-Verbindungen weggelassen wurden, 0,010 Grm. in der Achatschale oberflächlich zerriebenen zweiaxigen Glimmer zu und säete ein Gerstenkorn ein. Es lieferte eine Pflanze, welche Frucht trug, zwar nur ein Korn, aber ein sehr starkes. Die Pflanze hatte also den Beweis geliefert, dass der Glimmer Lithion und Fluor enthalte, welcher Beweis, wenigstens in Betreff des Fluors, bei einer Menge von nur 10 Milligrammen wohl auf keine andere Art zu liefern sein dürfte. — Dass solche Schlüsse nur zulässig sind, wenn alle Zufälligkeiten ausgeschlossen bleiben, und wenn die Versuche vergleichend und wiederholt angestellt werden, ist selbstverständlich.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Anwendung der Dialyse in der physiologischen Chemie. Liebig macht (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121, pag. 80) auf die hohe Wichtigkeit der neuesten Untersuchungen Th. Graham's über die Diffusion für die physiologische Chemie aufmerksam. Von wirklich grosser

Bedeutung ist dieser neue von Graham (siehe diese Zeitschrift Heft I, pag. 52 und dieses Heft pag. 271) aufgefundene Weg zur Trennung organischer Verbindungen, für die Analyse thierischer Secrete. Wie oft geht die Untersuchung hier bis zu einer unkrystallisirbaren, schmierigen Masse, aus der sich durch Alkohol, Aether und Fällungsmittel nichts weiter scheiden lässt. Die Abscheidung der noch darin vorhandenen krystallinischen Körper macht nun bei der Anwendung der Dialyse nicht die geringsten Schwierigkeiten mehr. Graham brachte $^1/_2$ Liter Urin in einen Dialysator (siehe dieses Heft pag. 271); nach 24 stündiger Dialyse waren die darin enthaltenen Krystalloidsubstanzen in das äussere Wasser übergegangen. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine weisse Salzmasse, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol Harnstoff in so reinem Zustande ausgezogen werden konnte, dass er beim Verdunsten des Alkohols sich in Krystallbüscheln ausschied. Einen ähnlichen Versuch stellte Liebig mit Fleischbrühe (von 2 Theilen Fleisch mit 1 Theil Wasser im Wasserbade erhitzt) an; es wurde ein fast farbloses Diffusat erhalten, aus welchem sich nach gehöriger Concentration im Wasserbade sehr reine Krystalle von Kreatin absetzten, so wie sich denn alle die anderen in der Fleischbrühe vorkommenden krystallinischen Stoffe darin vorfanden. Liebig hatte ferner eine Portion des bei einem Darmkatarrh abgehenden gallertartigen Schleims gesammelt; er bemerkte, dass die Flüssigkeit, die an den Glaswänden hinaufgezogen und eingetrocknet war, eine rosenrothe Farbe angenommen hatte. Die trockne, etwas zähe Masse wurde darauf in Wasser aufgeweicht und in eine etwa $1^1/_2$ Zoll weite, mit Pergamentpapier verschlossene Glasröhre gebracht, die in destillirtes Wasser gestellt wurde (siehe dieses Heft pag. 271). Nach 24 Stunden zeigte dieses Wasser folgende Reactionen: es war farblos, von schwach salzigem Geschmack und gab auf einem Platinblech eingetrocknet und erhitzt einen rothen Fleck. Eine Portion davon, mit einem Tropfen Blausäure und dann mit Ammon versetzt, gab beim Stehen und sogleich beim Reiben der Glaswand in der Flüssigkeit mit einem Glasstab feine weisse Nadeln von Oxalan; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Schwefelmilch und gab dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag; etwas eingetrocknet und mit Ammon versetzt bildete sich nach einiger Zeit gallertartiges mykomelinsaures Ammon. Die Anwesenheit von Alloxan in dem erwähnten Schleim ist hiernach nicht zu bezweifeln; ein anderes ist freilich die Frage, ob das Alloxan nicht zufällig in das Gefäss mit Darmschleim gekommen ist. Liebig hat aber nicht den entferntesten Anhaltspunkt zu einer solchen Vermuthung, denn der

Ursprung des Schleimes war ihm genau bekannt und weder er noch einer seiner Assistenten hatte seit Monaten in dem Laboratorium mit Alloxan gearbeitet. Auf der anderen Seite aber, da das Alloxan ein Zwischenproduct ist, welches sich beim Uebergang der Harnsäure in Harnstoff unter allen Umständen bilden muss, kann man sich eigentlich nur darüber wundern, dass man diesem Körper bei Untersuchungen thierischer Secrete bis jetzt noch nicht begegnet ist. Im Blut und in der Fleischbrühe hat Liebig das Alloxan bis jetzt vergeblich gesucht.

Es sei hier noch bemerkt, dass Graham die Dialyse auch zur Reindarstellung vieler sog. Colloidsubstanzen (siehe Heft I, pag. 52) benutzt. So lässt sich z. B. die Reinigung von Albumin mit Vortheil auf dem Dialysator vornehmen. Die Lösung von Albumin aus Hühnereiern wird mit Essigsäure versetzt und dann der Dialyse unterworfen. Die Erd- und Alkalisalze gehen rasch weg und nach 3 — 4 Tagen hinterlässt das Albumin beim Verbrennen keine Spur Asche mehr. Obgleich die bei diesem Verfahren angewendete Essigsäure vollständig wegdiffundirt, so hat doch das in dieser Weise dargestellte Albumin eine schwach saure Reaction. Es coagulirt auch die Milch, wenn es mit letzterer gemischt und erhitzt wurde. So dargestelltes Albumin enthält noch den zu seiner Constitution gehörenden Schwefel.

Reactionen des reinen Pepsins. Durch eine Reihe von Versuchen überzeugte sich Brücke (Chem. Centralbl. 1861. pag. 929), dass das Pepsin aus seiner phosphorsauren Lösung durch Kalkwasser mit phosphorsaurem Kalk ausgefällt wird, ohne jedoch eine Verbindung mit letzterem einzugehen, denn ebenso konnte einer Pepsinlösung durch Schütteln mit frisch gefälltem Kalkphosphat so wie mit Thierkohle oder fein zertheiltem Cholesterin sämmtliches Pepsin entzogen werden. Hierauf gründet Brücke eine neue Darstellungsmethode des Pepsins. Brücke digerirte zwei Schweinsmagen-Schleimhäute mit verdünnter Phosphorsäure bei 38°. Als einzelne Stücke eben anfingen zu zerfallen, seihte man die Flüssigkeit ab, ersetzte sie durch neue verdünnte Phosphorsäure und digerirte nun weiter bis zum vollständigen Zerfallen, so dass man eine klar durch's Filter gehende Flüssigkeit erhielt, aus der Blutlaugensalz kein Albumin mehr fällte. Diese sättigte man mit Kalkwasser so weit, dass sich blaues Lackmuspapier eben noch violett färbte, sammelte den phosphorsauren Kalk auf einem Spitzbeutel, presste ihn ab und löste ihn noch feucht unter Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder in Wasser auf. Die so erhaltene Flüssigkeit fällte man zum 2ten Mal mit Kalkwasser, löste den gesammelten und abgepressten phosphorsauren Kalk mit dem

ihm anhaftenden Pepsin in verdünnter Salzsäure und filtrirte in eine grosse Flasche. In diese Flasche setzte man dann einen langen Trichter und goss durch diesen langsam in kleinen Portionen eine kalt gesättigte Lösung von Cholesterin in einem Gemisch von 4 Theilen Alkohol (94 V. Proc.) und 1 Theil Aether. Das sich ausscheidende Cholesterin sammelte sich in Form eines weissen Schlammes an der Oberfläche an. Als derselbe die Dicke von etwa einem Zoll erreicht hatte, wurde der Trichter herausgezogen, die Flasche geschlossen und anhaltend geschüttelt, um möglichst viel Pepsin an das fein vertheilte Cholesterin zu binden; dann filtrirte man und wusch aus, anfangs mit Wasser, das mit Essigsäure angesäuert war, dann mit reinem Wasser. Das Auswaschen wurde fortgesetzt, bis das Waschwasser sich weder mit Silberlösung trübte noch sauer reagirte. Nun leerte man das feuchte Cholesterin in ein Pulverglas und übergoss es mit wasserhaltigem Aether. Mittelst des Aethers löste man das Cholesterin auf, während sich das anhaftende Wasser davon trennte und eine trübe Schicht am Boden des Glases bildete. Der Aether wurde abgegossen und durch neuen ersetzt, wieder geschüttelt, dann abgegossen etc. Nachdem diess geschehen war, liess man das Gefäss offen stehen, bis die letzte nicht mehr abhebbare Aetherschicht verdunstet war, dann filtrirte man. Das vollkommen neutrale wasserhelle Filtrat zeigte angesäuert energische Wirkungen. Es löste nicht nur eine hineingeworfene Fibrinflocke zusehends auf, sondern ein einziger Tropfen zu 5 CC. Salzsäure (1 Grm. ClH im Liter) gesetzt, theilte dieser so viel Verdauungsvermögen mit, dass sie eine Fibrinflocke in der Zeit von einer Stunde auflöste.

Diese Flüssigkeit nun zeigte eine Reihe von Reactionen nicht, welche verschiedene Autoren als den Pepsinlösungen zukommend beschreiben. Durch concentrirte Salpetersäure, durch Jodtinktur und durch Tannin wurde sie nicht getrübt, was zeigt, dass sie keine chemisch nachweisbaren Spuren irgend eines Eiweisskörpers enthielt. Ebenso wenig trübte sie sich durch Quecksilberchlorid. Dies ist nach B. von besonderer Wichtigkeit, da das vermeintliche Pepsin, welches C. Schmidt analysirte, damit gefällt war. Auch Schwann und Wassmann führen Sublimat mit unter den Substanzen an, die das Pepsin fällen und zur Darstellung desselben dienen können; offenbar bestanden nach B. die Niederschläge, die sie damit erhielten, der Hauptmasse nach aus anderen Körpern und das Pepsin war mitgerissen, wie es auch vom phosphorsauren Kalk mitgerissen wird.

Salpetersaures Silberoxyd machte B's. Flüssigkeit sehr schwach opalescirend: wahrscheinlich noch Spuren von Chlor. Von Platinchlorid

wurde die Flüssigkeit deutlich getrübt und stärker noch durch basisches und durch neutrales essigsaures Bleioxyd, das selbst auch, nachdem die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert war, eine starke Trübung hervorbrachte.

Ueber die Identität des Hämatoidins und Bilifulvins. Es ist Max Jaffe (Archiv f. patholog. Anat. u. Physiol. Bd. 23, pag. 192) gelungen, die lange vermuthete Identität des Hämatoidins und Bilifulvins direct nachzuweisen. Jaffe behandelte eine apoplectische Gehirnnarbe, die unter dem Mikroskop eine reichliche Menge von Hämatoidinkrystallen zeigte, nach der gewöhnlichen zur Darstellung des Bilifulvins benutzten Methode. Sie wurde getrocknet, zerkleinert und mit Chloroform extrahirt, nachdem sie zuvor mit einigen Tropfen absoluten Alkohols angefeuchtet war, wodurch die Einwirkung des Chloroforms wesentlich erleichtert wird. Das Chloroform wurde vorsichtig abdestillirt, bis auf wenige Tropfen, die der freiwilligen Verdunstung auf einem Uhrglase überlassen wurden. Da das Licht die Oxydation des Bilifulvins, unter Grünfärbung, sehr zu befördern scheint, so wurde das Verdunsten der Lösung im Dunkeln vorgenommen. Nach 24 Stunden zeigte der verdunstete Chloroformauszug unter dem Mikroskop eine grosse Menge goldgelber schön ausgebildeter Krystalle, die in der Form genau dem Hämatoidin entsprechen. Beim Behandeln der Krystalle mit Aether zur Entfernung der Fette, ging ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben in Lösung, denn sowohl in reinem Aether wie in absolutem Alkohol ist das Bilifulvin etwas löslich. — Die übrig gebliebenen Krystalle wurden ziemlich leicht in kohlensaurem Natron gelöst. Die gelbe Lösung wurde während des Filtrirens grün. Ein kleiner Rückstand endlich gab unter dem Mikroskop mit Salpetersäure behandelt, das bekannte Farbenspiel; sie wurden erst grün, dann blau etc. Dieselbe Erscheinung war schon an der Chloroformlösung durch Zusatz von Salpetersäure beobachtet worden. — Das beschriebene physikalische und chemische Verhalten der Krystalle lässt nach J. keinen Zweifel mehr übrig, dass man durch einfaches Umkrystallisiren des Hämatoidins in der gereinigten Gestalt das Bilifulvin erhalten kann, dass also die beiden Farbstoffe identisch sind.

Methode zur Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Stoffe. In einer ausführlichen Abhandlung zeigt Baumhauer (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 84, pag. 145), dass die bisher gebräuchlichen Methoden zur Entdeckung der gewöhnlichen Milchverfälschungen, Abrahmen und Verdünnen mit Wasser, nicht ausreichend sind. Das Aräometer,

Crêmometer und Lactoskop sind sehr unsichere Hülfsmittel und ebenso hält auch B. die alleinige Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile in der Milch für unzureichend, obgleich sie bei gleichzeitiger Bestimmung des Fettgehaltes und, in zweifelhaften Fällen, des Milchzucker- oder Käsegehaltes als die einzig sichere Probe auf Abrahmung oder Verfälschung der Milch mit Wasser betrachtet werden muss. Baumhauer führt nun diese Bestimmungen nach folgender Methode aus, von der er glaubt, dass sie namentlich in der physiologischen Chemie bei Blut- Galle- und Harnanalysen eine ausgedehnte Anwendung finden wird. Anstatt des bisher gebräuchlichen Zusatzes von Gyps nimmt Baumhauer gut mit Salzsäure ausgezogenen, weissen und darauf geglühten Sand. Das Abdampfen selbst aber wird in Papierfiltern vorgenommen, die nicht durch einen Trichter unterstützt, sondern frei hängend gehalten werden, so dass die ganze Oberfläche des Papiers der Luft blosgestellt ist. Zweckmässiger als Sand würde noch Pulver von farblosem Quarz sein. — Der mit Salzsäure und Wasser gut ausgezogene Sand wird nach dem Trocknen geglüht und glühend von einer Höhe durch die Luft auf einen reinen Stein geschüttet, damit die beim Glühen verkohlten organischen Stoffe verbrennen. Man bewahrt ihn in gut schliessenden Flaschen auf. Das in Scheiben von 10 — 12 Centimeter Durchmesser geschnittene Filtrirpapier wird gleichfalls mit Salzsäure und hernach mit destillirtem Wasser gewaschen, zuletzt bei 110° getrocknet und in weithalsigen Flaschen mit Kautschukkappen aufgehoben.

In eine runde Kupferplatte, welche auf drei Füssen von 10 Centimeter Länge steht, sind in einigem Abstande von einander 10, 20, 30 und mehr runde Oeffnungen eingeschnitten, die einen Durchmesser von 5 Centim. haben. In die Oeffnungen werden aus einem massiven Glasstab verfertigte Ringe gehängt, die einen mittleren Durchmesser von 4 Centim. haben, während der Durchmesser der Glasstäbe 3 Mm. ist. An diesen Ringen sind drei Glashäkchen festgeblasen, die aufwärts gebogen auf der kupfernen Platte hängen. In jeden Ring wird ein auf gewohnte Weise 4fach zusammengefaltetes Filter gebracht und mit Sand bis auf $^1/_2$ Centim. Abstand vom Rande gefüllt, welches in wenigen Augenblicken hergerichtet ist. Bei jeder Oeffnung ist in die Kupferplatte eine Nummer eingeschlagen. In der Mitte der Platte befindet sich ein hölzerner Knopf, an dem die mit Sandfiltern besetzte Platte mit der Hand aufgehoben werden kann, ausserdem ist darin noch ein kleines Loch zur Aufnahme des Thermometers. Mit der Grösse der Kupferplatte (die wir den Träger nennen wollen) übereinkommend lasse man sich noch ein kupfernes Oelbad mit doppelten Wänden anfertigen,

in welches der mit Filtern gefüllte Träger passt. Der Deckel des Oelbades ist genau eingepasst und in der Mitte mit einer mit Holz eingefassten Röhre versehen, die nahe darüber in einen rechten Winkel umgebogen ist und mit dem Aspirator verbunden wird, während die hölzerne Einfassung als Knopf dient. In dem Deckel ist noch eine zweite Oeffnung zur Aufnahme des Thermometers angebracht, dessen Kugel so weit durch die Oeffnung des Trägers reicht, dass sie in gleicher Höhe mit den Spitzen der Filter steht. Ausserdem geht durch das Oel eine zweimal rechtwinklig gebogene Kupferröhre, die in der Mitte des Bodens in den Trockenraum ausmündet und am anderen Ende mit einer Kalk- oder Chlorcalciumröhre verbunden werden kann.

Nennen wir diesen Apparat die Trockenkammer. Der Aspirator muss einen starken Luftstrom erzeugen. Man nehme nun ebenso viel Kölbchen, als man Milchanalysen hat, welche Kölbchen bis zu einer am Halse befindlichen Marke genau 100 CC. Inhalt haben; ebenso Trichter, die oben abgeschliffen sind und mit Spiegelplatten geschlossen werden können; Kölbchen und Trichter werden mit einer laufenden Nummer versehen. Die Grösse der Trichter ist eine solche, dass die hineingesetzten Sandfilter auf dem Glasring frei darin hängen und nach dem Schliessen mit den Glasplatten noch ½ Centim. von den letzteren abstehen; unten an dem Trichter ist ein Kautschukröhrchen mit Quetchhahn befestigt. Endlich muss man noch ebenso viel Exsiccatoren haben, da ein gemeinschaftlicher für so hygroskopische Stoffe, wie der Milchrückstand, weniger geeignet ist. Als Exsiccator gebraucht B. ein Becherglas, worin ein Triangel befestigt ist, auf dem der Glasring vermittelst der gläsernen Haken ruht; am Boden des Glases befindet sich Chlorcalcium, während es durch eine Kautschukkappe geschlossen ist. Die Art, wie die Milchanalyse nun ausgeführt wird, ist folgende: Nachdem die Filter mit Sand gefüllt worden sind, werden sie auf den Träger gesetzt und in der Trockenkammer eine gute halbe Stunde lang auf 110° C. erhitzt, dann werden sie nach der Abkühlung im Exsiccator hinter einander gewogen, wobei man sie auf ein Bechergläschen von genügender Grösse setzt, von dem der Boden abgesprengt und der Unterrand glatt geschliffen ist. Das Bechergläschen, der Glasring und das Sandfilter wiegen zwischen 68 — 75 Grm. Nachdem die Filter gewogen sind, werden von jeder der zur Untersuchung vorhandenen Milchsorten, die vorher auf 15° C. gebracht sind, mit einer 10 CC. Pipette in die Sandfilter genau 10 CC. Milch gebracht und auf der Oberfläche des Sandes vertheilt, so dass der äussere Rand unbefeuchtet bleibt. — Der im Filter befindliche Sand kann mehr als 10 CC. Milch aufsaugen, so dass fast

nie die Spitze der Filter feucht wird; allein bei einer mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Milch ist es wohl einmal geschehen, dass ein paar Tropfen durchliefen. In diesem Falle nimmt man ein neues Filter, tränkt es nur mit 5 CC. Milch, und wenn es beinahe getrocknet ist, thut man noch ein Mal 5 CC. darauf und setzt das Trocknen fort. Stets ist B. von 10 CC. Milch ausgegangen. Der Träger wird nun in die Trockenkammer gebracht, die etwa auf 60 — 70° C. erwärmt ist und so lange bei dieser Temperatur erhalten, als der durchgeführte Luftstrom noch Wasser absetzt. Darauf wird mit einer weniger starken Aspiration getrocknete Luft durchgeführt und die Trockenkammer allmählich auf 105° C. gebracht und dabei mindestens ½ Stunde erhalten. Die ganze Trocknung ist in 4 — 5 Stunden beendet. Die Filter werden in den Abkühler gestellt, eine Stunde darin gelassen und dann wieder gewogen. Vorsichtshalber kann man den Träger noch ein Mal 1 Stunde lang in der auf 105° C. erwärmten Trockenkammer lassen, und nach einstündigem Abkühlen wieder wägen, allein man wird kaum grössere Differenz als 1 — 2 Milligrm. finden. Von grösstem Belang ist, dass bei der Verdampfung die Temperatur nicht über 70° C. gesteigert wird, bevor die Filter trocken sind, da, wenn man die nassen Filter sogleich auf 100° C. erwärmt, sehr schnell gelbbraune Ränder entstehen, was bei niedriger Temperatur nicht geschieht. Ist die Masse trocken, so kann sie sehr gut 105° C. vertragen, ohne braun zu werden. Auf diesen Umstand hat bereits Otto aufmerksam gemacht.

Nach dieser Methode fand B. in 10 CC. Eselinnenmilch 1,098 Grm., 1,095 Grm. und 1,100 Grm. feste Stoffe.

Um den Fettgehalt zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. Die Filter werden in die Trichter gesetzt und diese mit wasserfreiem Aether gefüllt, und geschlossen eine halbe Stunde sich selbst überlassen; durch Oeffnen des Quetschhahns wird der Aether abgelassen und die Operation noch zwei Mal wiederholt; darauf werden die Filter noch einige Male mit Aether nachgespült und wieder auf dem Träger in die Trockenkammer gebracht. Für jedes Filter sind nicht mehr als 100 CC. Aether nöthig. Ist das erste Trocknen der Milch gut ausgeführt, so läuft der Aether wasserhell ab. Einige Chemiker verdampfen den Aether und wägen den bei 100° getrockneten Rückstand. B. verwirft diese Methode, sowohl wegen des Verlustes, welcher durch das Aufsteigen einer ätherischen Lösung gegen die Wände entsteht, als auch, wie er gefunden hat, weil das Fett, bei 100° C. getrocknet, theilweise verdampft, was sich sowohl durch den Geruch wie auch durch Ausstossen weisser Dämpfe zu erkennen gibt.

Um den Zuckergehalt und den Käsestoff zu bestimmen, bringt man die Filter in die vorher gereinigten Trichter zurück und behandelt sie mit warmem Wasser auf dieselbe Weise wie mit Aether; dieses Wasser wird aber in den früher angeführten Kölbchen aufgefangen; 90 CC. Wasser sind mehr als ausreichend, um den Zuckergehalt vollkommen daraus zu entfernen. Der Käsestoff ist jedoch in Wasser nicht ganz unlöslich, so dass bei wiederholtem Ausziehen mit Wasser die Filter noch an Gewicht verloren. Die letzte Flüssigkeit enthält jedoch keinen Zucker mehr, wie die Proben gelehrt haben.

Die erhaltene Lösung bringt man auf 100 CC. und bestimmt darin den Zucker durch Titrirung. Zur Aschenbestimmung endlich verdampft B. eine bestimmte Menge Milch auf dem Wasserbade (nachdem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, um die Bildung der Häute zu verhindern) zur Trockne und glüht den Rückstand weiss, was bei der Milch sehr leicht gelingt.

Zur Bestimmung der festen Bestandtheile im Harn ist dieses von B. angegebene Verfahren jedoch nicht anwendbar, denn beim Verdunsten des Urins entweicht mit den Wasserdämpfen immer etwas kohlensaures Ammon, welches, sobald der Rückstand trocken geworden, sogar in Krystallen sublimirt. Die Bestimmung des letzteren möchte in dem von B. angegebenen Apparat schwierig, wenn nicht geradezu unmöglich sein und der dadurch bedingte Verlust ist, wie ich schon vor Jahren gezeigt habe, ziemlich bedeutend.

Annähernde quantitative Bestimmung der Harnsäure im Blutserum. Zur annähernden quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Blutserum hat Gorrod (Prager Vierteljahrschrift Bd. 70 pag. 30) die sog. Fadenprobe angegeben. 1—2 Drachmen Serum werden in ein flaches Glas von 3 Zoll Durchmesser und $^1/_3$ Zoll Tiefe gegossen und mittelstarke Essigsäure in dem Verhältniss von 6 Tropfen zu einer Drachme Blut zugesetzt und wohl gemischt. Man legt dann einen leinenen Faden (1 Zoll lang) in die Flüssigkeit und drückt ihn mit einem Stäbchen nieder. Das Glas kommt an einen warmen Ort bis das Serum beinahe trocken ist; die Harnsäure krystallisirt in Rhomben an dem Faden und kann dann unter einer 50—60fachen Linearvergrösserung beobachtet werden. Gorrod versuchte experimentell die Quantität der Harnsäure zu bestimmen, die im Blut nothwendig ist um auf diese Art nachgewiesen zu werden. Verschiedene Quantitäten von Harnsäure, in der Form von harnsaurem Natron dem Serum zugesetzt, gaben folgende Resultate:

Auf 1000 Theile Serum:

0,010 Th.	Harnsäure:	Keine Anzeigen von Harnsäure,
0,020 „	„	keine Krystalle von Harnsäure,
0,025 „	„	2—3 Krystalle am Faden,
0,030 „	„	wenige Krystalle,
0,040 „	„	einige Krystalle,
0.050 „	„	mässiger Ansatz von Krystallen,
0,060 „	„	Faden ziemlich voll von Krystallen,
0,080 „	„	Krystalle sehr zahlreich,
0,100 „	„	Ueberfluss von Krystallen,
0,200 „	„	Faden ganz mit Krystallen besetzt und zahlreiche Krystalle im Serum.

Zahlreiche quantitative Analysen ergaben in 1000 Theilen Serum von Gichtischen 0,045—0,175 Theile Harnsäure.

Beiträge zur Harnanalyse. Beale (Canstatts Jahresbericht 1860 Bd. 3, pag. 270) berichtet über einen milchigen Urin, der monatelang von einer 50jährigen Frau am Morgen entleert wurde. Zuweilen setzte dieser Harn ein gallertartiges Coagulum ab, ja einige Male erfolgte die Coagulation schon in der Blase und veranlasste eine vorübergehende Harnretention. Meistens jedoch war der Urin vollkommen flüssig, coagulirte nicht spontan und glich frischer Milch, er hatte weder urinösen Geruch noch Geschmack; durch Zusatz von gleicher Menge Aether ward er vollkommen klar; spec. Gewicht 1,013; Reaction neutral.

Die quantitative Bestimmung ergab in 1000 Theilen nur 7,7 Grm. Harnstoff, dagegen 13 Grm. Albumin und 13,9 Grm. Fett. — Der unbedeutende Niederschlag bestand aus wenigen Harnblasenepithelien und einigen granulirten Zellen von der Grösse der Blutkörperchen. Das Fett, das durch den ganzen Harn vertheilt war, und ihm die milchige Färbung gab, fand sich nicht in Kügelchen, sondern in moleculärer Form. Der Harn, welcher wenige Stunden nach diesem milchigen gelassen wurde, war kaum getrübt, mit leichtem Bodensatz und enthielt weder Albumin noch Fett. Beale kommt zu dem Schluss, dass hier keine organische Nierenkrankheit vorliegen könne, sondern dass der chylöse Character des Harns von einer Ausscheidung des Chylus durch die Nieren herrühre. — In den mit Harn entleerten Fettzellen bei fettiger Degeneration der Nieren fand B. auch Cholesterin, welches hier aber in den anderen Fettarten aufgelöst ist, und erst durch Extraction mit Alkohol und nachträgliche Krystallisation aufgefunden werden kann.

Albuminose im normalen Harn. Baylon (Canstatts Jahresbericht 1860, pag. 270) hat die Albuminose (eine Modification des Albumins, welche sich zu diesem nach Mialhe so verhalten soll wie die Glycose zum Amylum, und welche weder durch Hitze, noch Säuren, noch Alkalien gefällt wird, wohl aber durch Tannin und durch viele Metallsalze) in jedem normalen Harn gefunden, ebenso in dem Harn verschiedener Kranken, dagegen in einem Falle von Bright'scher Krankheit, die mit Wassersucht verbunden war, im Harn wohl reichliche Mengen von Albumin, aber keine Albuminose entdecken können. Er bedient sich als eines besonders empfindlichen Reagens einer Lösung vom Cuprum tartaricum in folgender Weise: der Harn wird nach Zusatz weniger Tropfen Kalilauge gekocht, filtrirt und dann eine Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxyd so lange hinzugesetzt, bis die Mischung eine schwach blaue Färbung annimmt. Nach 1—2 Stunden schlägt sich die weinsteinsaure Albuminose (?) nieder, welche durch Hitze sich löst und in der Kälte wieder niederfällt.

Samen im Urin. Clemens (Deutsche Klinik No. 30; Canstatts Jahresbericht 1860, pag. 285) hat mehrfach den Abgang von unreifem Samen in dem Urin beobachtet; es sind diejenigen Samenzellen, wo die Samenfäden noch in der Hülle liegen, mit Kopf und Schwanz der Zelle adhärirend; selten zeigen diese Fäden schon eine Bewegung, die man erst in vollständig reifem Samen findet. Zugleich mit diesen Samenzellen sah C. öfter im Urin an Samenfluss Leidender kugelförmige Zellen von 0,0033—0,005 Linie Durchmesser mit feinen Körnchen erfüllt, die meistens mehr nach einer Seite der Zelle hingelagert waren. Diese Zellen sind nichts Anderes als die Mutterzellen der Samenfäden. Man findet diese Elemente meistens in den letzten Tropfen Urin, welcher von bereits sehr heruntergekommenen, an Samenfluss leidenden Patienten gelassen wird, doch auch bei Typhösen.

Zur Harnanalyse. E. Benaud (Journ. de Chim. Médicale. Tom. VII. 4me Série, pag. 605) theilt einige Reactionen mit, die von Bouchardat zur Prüfung des Urins auf Albumin, Zucker etc. angewandt werden. Die Mittheilung enthält wenig Neues. Zur Prüfung auf Albumin soll man sich, wie längst bekannt, nicht mit einer in der Siedhitze eintretenden Trübung begnügen, sondern die Reactionen mit Salpetersäure und Tanninlösung zu Bestätigung jedesmal anwenden. Bei der Anwendung des Tannins ist jedoch wohl zu beachten, dass Urine häufig dadurch gefällt werden, wenn kurze Zeit vor der Analyse eine an Gelatine reiche Bouillon genossen worden ist.

Zur Prüfung auf Zucker kocht B. 50 Grm. Urin mit 2 Grm. Kalkhydrat und schliesst aus der eintretenden Braunfärbung auf die Anwesenheit des Zuckers: eine Reaction, die, allein angewandt, bekanntlich zu häufigen Täuschungen führen kann.

Ein weiteres Reagens, welches B. anwendet, ist eine Lösung von 1 Theil Jod und 1 Theil Jodkalium in 50 Theilen Wasser. Diese Lösung, sagt B., bräunt einen Urin, wenn derselbe schwefelsaures Chinin oder ein anderes Alkaloid enthält.

Harnsarcine. Ph. Munk (Archiv f. patholog. Anatom. u. Physiolog. Bd. 22. pag. 570) beschreibt das Vorkommen der Sarcine im Harn eines 43 Jahre alten Mannes. Der frisch entleerte Urin zeigte stets alkalische Reaction, war trübe und enthielt ein wenig Albumin. Unter dem Mikroskop fanden sich ausser Plattenepithel, einzelnen Blutzellen, Eiterkörperchen, Vibrionen, Tripelphosphat eine grosse Anzahl hellweisser, an den Ecken ein wenig abgerundeter Würfel von Sarcine. Blieb der Harn ein wenig stehen, so bildete sich bald ein äusserst reichlicher, weisslicher Bodensatz, der meist aus Sarcine und den anderen eben angeführten Körpern bestand, und namentlich in den Monaten Mai und Juni den fünfzehnten bis zwanzigsten Theil der gesammten Höhe des in 24 Stunden gelassenen Urins im Glase einnahm. In den Herbstmonaten nahm die Sarcine bedeutend ab und war am Ende October fast null. An der Sarcine konnten hauptsächlich folgende Formen unterschieden werden:

1. Einzelne Elemente (Zellen)
2. Zwei Elemente
3. Würfel, die auf jeder Fläche 4 Elemente zeigten, im Ganzen also aus 8 Elementen bestanden
4. Würfel, die auf jeder Fläche 16 Elemente zeigten, im Ganzen also aus 64 Elementen bestanden
5. Würfel, die auf jeder Fläche 64 Elemente, im Ganzen also 512 hatten. Diese Form war sehr selten, am vollständigsten in ganz frischem Urin und zeigte sich am besten, wenn man den Urin ohne Deckgläschen untersuchte.

Ausser diesen Formen fanden sich Massen, die fast sämmtlich aus zerfallenen grösseren Würfeln bestanden, namentlich aus früheren Würfeln von 512 Elementen. Die Grössenverhältnisse stimmten mit den früher von Welker angegebenen überein. Die einzelnen Elemente hatten eine Grösse von 0,0008 bis 0,0016 Mm., die aus 8 Elementen bestehenden Würfel zeigten eine Breite von 0,0016 bis 0,0034 Mm., die aus

64 Elementen bestehenden von 0,0032 bis 0,0060 Mm., die aus 512 Elementen bestehenden eine Breite von 0,0080 bis 0,0120 Mm. Auch hier war also die Harnsarcine bedeutend kleiner als die Magensarcine.

Als einzige Form der Sarcine liess sich auch hier unzweifelhaft der ja bereits früher von Virchow angegebene Würfel erkennen, namentlich schön, wenn man die Präparate rollen liess. Von Tafeln und Platten war Nichts zu sehen.

Die Reaction des Urins scheint auf die Entwickelung der Sarcine ohne Einfluss zu sein, in diesem Falle war dieselbe stets alkalisch, in dem Welker'schen sauer, in anderen zeitweise neutral.

Reagentien verursachten keine wesentliche Veränderung in der Form der Sarcine; höchstens liess sich ein leichteres Zerfallen der grösseren Gruppen constatiren. Jod färbte sie schwach gelblich-braun, mit Jod und Schwefelsäure bekam man zuweilen eine schwach bläuliche Farbe.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

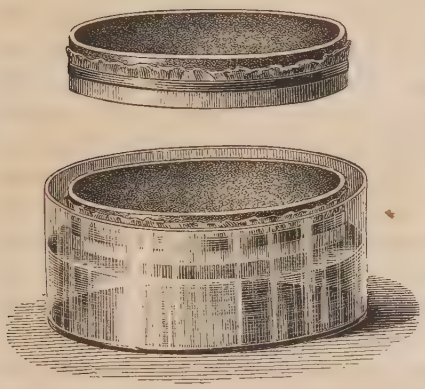
Eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloide. L. v. Uslar und J. Erdmann beschreiben eine Methode, nach welcher sehr geringe Mengen, sowohl von einer festen wie auch von einer flüchtigen Pflanzenbase, als z. B. von Morphin, Narcotin, Strychnin, Nicotin und Coniin, selbst dann noch mit einfachen Mitteln sehr leicht und in kurzer Zeit abgeschieden werden können, wenn diese auch sehr grossen Mengen von anderen organischen Substanzen beigemengt sind. Das Verfahren gründet sich einfach darauf, dass die freien Pflanzenbasen in reinem, besonders heissem Amylalkohol (Siedepunkt 132° C.) sehr leicht löslich sind, so dass dieser Lösung selbt durch grosse Quantitäten Wasser, besonders wenn dieses alkalisch reagirt, nichts von dem Alkaloid entzogen wird; während dagegen die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, und schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser leicht und vollständig ersterem wieder entzogen werden. — Die Methode ist nun folgende: Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser bis zu einem dünnen Brei versetzt und mit Salzsäure schwach angesäuert, 1 bis 2 Stunden lang bei 60 bis 80° C. digerirt. — Darnach colirt man durch ein mit Wasser angefeuchtetes leinenes Seihetuch, zieht den Rückstand mit heisem mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus und versetzt die vereinigten Auszüge

mit so viel Ammon, dass von diesem ein geringer Ueberschuss vorhanden ist, worauf man sie zuerst auf freiem Feuer concentrirt und schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Trockne bringt. Den Rückstand zieht man 3 bis 4 Male mit heisem Amylalkohol aus und filtrirt die Auszüge sogleich durch mit Amylalkohol benetztes Filzpapier. — Das meist gelb gefärbte Filtrat enthält neben dem Alkaloid noch Fett und Farbstoffe gelöst. Um es von diesen letzteren zu befreien, bringt man dasselbe in ein cylindrisches Gefäss, versetzt es mit mit Salzsäure angesäuertem und fast siedend heissem Wasser und schüttelt damit kräftig durch. Das Alkaloid wird dadurch dem Amylalkohol entzogen und von dem sauren Wasser aufgenommen, während Fett- und Farbstoffe beim Amylalkohol bleiben, welcher mit einer Kautschukpipette leicht abgenommen werden kann. Durch wiederholtes Behandeln der sauren heissen Flüssigkeit mit neuen Mengen von Amylalkohol gelingt es leicht Fett- und Farbstoffe zu entfernen, so dass man zuletzt eine farblose Flüssigkeit behält, in welcher das Alkaloid, an Salzsäure gebunden, enthalten ist. Es ist rathsam diese durch Eindampfen etwas zu concentriren. Man versetzt sie sodann mit Ammon im geringen Ueberschuss, fügt heissen Amylalkohol hinzu und schüttelt tüchtig damit. Nach vollendeter Sonderung der beiden Füssigkeiten hebt man die obere, die Lösung des Alkaloids in Amylalkohol, ab, zieht die zurückbleibende Flüssigkeit noch einmal mit heissem Amylalkohol aus und verjagt nun durch Erhitzen auf dem Wasserbade den Amylalkohol vollständig, wo dann das Alkaloid oft schon so rein zurückbleibt, dass die Reactionen damit angestellt werden können. Für den Fall, dass es noch gelblich oder bräunlich gefärbt sein sollte, nimmt man es noch einmal mit verdünnter Salzsäure auf, schüttelt diese Lösung mit Amylalkohol, entfernt denselben mit der Pipette und schüttelt nach dem Uebersättigen mit Ammon abermals mit Amylalkohol, hebt diesen ab und verdunstet ihn auf dem Wasserbade. Nur selten wird man nöthig haben, diese Reinigung bei dem jetzt zurückbleibenden Alkaloid zu wiederholen. — Die Verfasser führen eine Reihe von Analysen an, aus welchen sich ergibt, dass in der That noch sehr geringe Mengen verschiedener Alkoloide (5 Milligrm. salzsaures Morphin, 1 Tropfen Nicotin, 9 Millgrm. Strychnin etc.) mit verhältnissmässig grossen Mengen von Speisebrei (2—3 Pfund) versetzt, nach dieser Methode wieder gefunden wurden und durch die bekannten Reactionen erkannt werden konnten. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 120, pag. 121.)

Scheidung der arsenigen Säure aus Lösungen organischer Substanzen. Die Dialyse, über welche bereits im ersten Heft dieser Zeit-

schrift Seite 52 berichtet ist, lässt sich nach Graham (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121, pag. 63) auch mit Vortheil anwenden, um arsenige Säure und Metallsalze von Lösungen organischer Substanzen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zu scheiden. Diess Verfahren hat den Vortheil, dass keine metallische Substanz, kein chemisches Reagens irgend einer Art zu der die organischen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gebracht wird. Die Vorrichtung, um dieses Verfahren in Anwendung zu bringen, ist auch äusserst einfach. — Man giesst die die organischen Substanzen enthaltende Flüssigkeit $^1/_2$ Zoll hoch in einen Dialysator, welcher aus einem 10—12 Zoll im Durchmesser und 2 Zoll Tiefe habenden, mit Pergamentpapier bespannten Reif aus Gutta-Percha besteht (Fig. 22). Die Pergamentpapier-Scheibe muss im Durchmesser 3—4 Zoll grösser sein als der Reif, um sich diesem gut anlegen zu lassen; sie kann um denselben mittelst Schnur oder mittelst eines elastischen Bandes befestigt werden, sollte aber nicht ganz fest daran angezogen sein. Das Pergamentpapier darf nicht porös sein; ob es frei ist von Fehlern lässt sich in der Art ermitteln, dass man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und zusieht, ob sich an der unteren Seite nicht feuchte Stellen zeigen. Solchen Fehlstellen lässt sich durch Auftragen von flüssigem Albumin und nachheriges Coaguliren desselben durch Erwärmen nachhelfen. Durch Albumin kann man auch Pergamentpapier vereinigen und so Zellen und Beutel herstellen, die für dialytische Versuche sehr nützlich sind. Den Dialysator lässt man dann in einem grösseren Gefässe schwimmen, welches etwa ein 4fach grösseres Volum Wasser enthält, als das Volum der Flüssigkeit in dem Dialysator beträgt. Nach 24 Stunden findet man das äussere Wasser in dem grösseren Gefässe im allgemeinen farblos; nach dem Concentriren desselben durch Eindampfen kann man zur Anwendung der geeigneten Reagentien, um ein Metall aus der Lösung zu fällen und abzuscheiden, schreiten. Die Hälfte bis drei Viertel der in der auch organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gewesenen Krystalloidsubstanzen finden sich im Allgemeinen in dem äusseren Wasser. Zu den folgenden Versuchen diente meistens

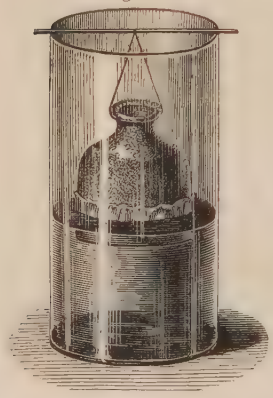
Fig. 22.



ein glockenförmiger Dialysator von beistehender Form (Fig. 23). Der Durchmesser der Glocke betrug 4 Zoll, so dass die Scheidewand eine Fläche von 16 Quadratzoll oder etwa $^1/_{100}$ Quadratmeter hatte. Das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit betrug 50 CC. und bildete also in demselben eine 5 Mm. oder etwa 0,2 Zoll tiefe Schicht. Je dünner die Schicht, desto erschöpfender ist die Diffussion innerhalb einer gegebenen Zeit. Es ist im Allgemeinen nicht rathsam, die Flüssigkeitsschichte auf der Scheidewand höher als 10—12 Mm. sein zu lassen, wenn man eine beträchtliche Diffusion in 24 Stunden wünscht. Das Volum des äusseren Wassers (im grösseren Gefässe Fig. 24) betrug nicht weniger als 1 Liter, oder das 20fache von dem Volum der Flüssigkeit im Dialysator. Bei allen Versuchen die G. anstellte, war das Volum des äusseren Wassers, in welches das Salz etc. diffundirte, beträchtlich, nämlich wenigstens 5—10 mal grösser als das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit, und wurde während der Dauer des Versuchs erneuert. Ein viel kleineres Volum äusseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur wenigen Stunden stattfindet. Die Temperatur war 10—12°.

Fig. 23.

Fig. 24.



Graham stellte nun folgende Versuche an:

1. Eine Lösung von arseniger Säure in reinem Wasser wurde zuerst auf den Dialysator gebracht; die Lösung enthielt 0,5 Proc. oder 0,25 Grm. arsenige Säure. Nach 24 Stunden wurde der Dialysator herausgenommen, das äussere Wasser in der Wärme concentrirt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es waren 95 Proc. von der angewendeten arsenigen Säure in 24 Stunden aus dem Dialysator in das äussere Wasser durch Diffusion übergegangen.

2. Wasser mit $^1/_4$ seines Volums an flüssigem Eier-Albumin und 0,25 Grm. arseniger Säure wurde wie vorher auf den Dialysator gebracht. Das Diffusat gab 0,214 Grm. arsenige Säure als Schwefelarsen gewogen.

3. Das Wasser enthielt 10 Proc. arabisches Gummi und 1 Proc. arsenige Säure, von der letzteren nämlich 0,5 Grm. Aus dem Diffusat wurden 0,505 Grm. Schwefelarsen = 0,406 Grm. arsenige Säure erhal-

ten. Nach weiteren 24 Stunden trat eine neue Menge arseniger Säure aus. Das äussere Wasser enthielt kein Gummi. Eine ähnliche Lösung ohne Gummi liess in derselben Zeit $^9/_{10}$ der ganzen Menge diffundiren.

4. Eine mit heissem Wasser bereitete Lösung von 1 Proc. Hausenblase und 0,5 Proc. arsenige Säure (0,25 Grm.) bildete beim Abkühlen eine Gallerte auf dem Dialysator. Das Diffusat enthielt 0,209 Grm. arseniger Säure aber keinen Leim. Das Austreten der arsenigen Säure scheint durch den gallertartigen Zustand der Lösung etwas Verzögerung erlitten zu haben, wahrscheinlich in Folge der Hemmung der mechanischen Bewegung in der gallertartigen Schichte und nicht desshalb, weil die Gallerte an sich der Diffusion ein merkliches Hinderniss bot.

5. 50 Grm. Eiweiss mit 0,01 Grm. arseniger Säure in Lösung versetzt, wurden durch Erhitzen coagulirt. Die feste Masse wurde in kleine Stücke zerschnitten und mit 50 Grm. Wasser gemischt auf den Dialysator gebracht. Nach 24 Stunden waren 0,008 Grm. arsenige Säure diffundirt. Hier betrug die arsenige Säure nur $^1/_{10000}$ der auf den Dialysator gebrachten Masse, und doch wurden $^4/_5$ von ihr wieder erhalten.

6. 100 Grm. Milch, die mit $^1/_{10000}$ arseniger Säure (0,01 Grm.) versetzt waren und im Dialysator eine 10 Mm. hohe Schicht bildeten, gaben ein Diffusat, worin 0,008 Grm. arseniger Säure enthalten waren. Die äussere Flüssigkeit war farblos und liess nichts von einem Gehalt an Caseïn erkennen; aber sie enthielt selbstverständlich die Salze und den Zucker der Milch. Es ergibt sich also, dass die arsenige Säure mittelst des Dialysators von Gummi, Leim und flüssigem oder coagulirtem Albumin wie auch von Caseïn geschieden und in einer die Anwendung von Reagentien zulassenden Lösung erhalten wird.

7. $^1/_2$ Liter dunkelgefärbten Porters, welchem 0,05 Grm. ($^1/_{10000}$) arsenige Säure zugesetzt waren, wurde auf einen reifförmigen Dialysator von 8 Zoll Durchmesser gebracht, und dieser in einem 2—3 Liter Wasser enthaltenden irdenen Gefässe schwimmen gelassen. Nach 24 Stunden war das äussere Wasser schwach gelblich. Die Arsenikbestimmung ergab über die Hälfte der ursprünglich zum Versuch genommenen Menge.

8. Bei einem ähnlichen Versuche, wo 200 Grm. defibrinirtes Blut mit $^1/_{4000}$ arseniger Säure (0,05 Grm.) angewendet und auf einen ähnlichen Dialysator wie im vorigen Versuch, für 24 Stunden gebracht wurden, liess sich die arsenige Säure aus dem Diffusat mit derselben Leichtigkeit abscheiden und schien ebenso reichlich darin enthalten zu sein.

9. Thierische Eingeweide, mit der gewöhnlichen kleinen Menge arseniger Säure versetzt, wurden in kleine Stücke zerschnitten und 24 Stunden lang in Wasser von etwa 32° C. digerirt. Das Ganze wurde dann

ebenso lange Zeit auf einen Dialysator gebracht. Arsenige Säure diffundirte so frei von Colloidsubstanzen, dass die Einwirkung von Reagentien durch Nichts gestört wurde. Hohe Temperatur bei dem Digeriren der Eingeweide anzuwenden, ist ganz unnöthig und scheint sogar dem späteren Austreten der arsenigen Säure durch Diffusion eher hinderlich zu sein.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, in der kleinen Menge von $^1/_{10000}$ zu defibrinirtem Blut und Milch gesetzt, wurde durch Dialyse mit demselben Resultate, wie die arsenige Säure bei den vorhergehenden Versuchen, geschieden.

Auch Strychnin wurde in derselben Weise aus Flüssigkeiten, welche organische Stoffe enthielten, geschieden; die Flüssigkeit auf dem Dialysator war hier beim Beginn des Versuchs mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt worden.

Die Dialyse eignet sich somit zu allgemeiner Anwendung für die Darstellung einer Flüssigkeit, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein anorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Alle löslichen Gifte, welches auch ihr Ursprung sei, scheinen Krystalloidsubstanzen zu sein und gehen demgemäss durch aus Colloidsubstanzen bestehende Scheidewände.

Ueber die Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen. In einem sehr wichtigen Criminalfall ist es O. L. Erdmann (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 85, pag 1) gelungen, auch aus sehr geringen Mengen eingetrockneten Blutes, nach dem Verfahren von Brücke (Chem. Centralblatt 1859. pag. 212), die charakteristischen Häminkrystalle darzustellen. Dieses Verfahren ist bekanntlich folgendes: «Man gibt etwas von der Flüssigkeit, welche auf dem gewöhnlich vorgeschriebenen Wege durch Ausziehen des Fleckes mit destillirtem Wasser erhalten ist, in ein Uhrglas, und lässt es mit einigen Tropfen Kochsalzlösung vermischt unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure eintrocknen. Dann durchmustert man das Uhrglas mit dem Mikroskop, um sich zu überzeugen, dass auf dem Boden desselben nichts sich befindet, was etwa mit den Teichmann'schen Krystallen verwechselt werden könnte. Hierauf übergiesst man den am Boden des Uhrglases gebliebenen Rückstand mit Eisessig, verdampft denselben auf dem Wasserbade bei 100° zur Trockne, giesst einige Tropfen destillirten Wassers in das Uhrglas und bringt dieses unter das Mikroskop, um zu sehen, ob sich Krystalle gebildet haben. Ist zu viel Substanz am Boden des Uhrglases, um die Durchmusterung zu gestatten, so breitet man sie portionsweise auf Objectträgern aus, versieht sie mit Deckgläsern und nimmt hierauf die Untersuchung vor.» Für die meisten Fälle lässt sich diese Methode nach E. etwas vereinfachen. Bei dem von Brücke angegebenen Verfahren ist

immer ein sehr sorgfältiges Durchmustern des mikroskopischen Objects erforderlich, um die vielleicht sparsam vorhandenen Krystalle zu finden. Bringt man aber, wie E. es anfangs gethan hat, das Object mit etwas Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt mit einem Deckplättchen, fügt Essigsäure hinzu, dampft zur Trockne ab und lässt schliesslich Wasser hinzutreten, so werden ebenfalls die Krystalle von der Stelle, wo sie sich zunächst gebildet haben, hinweggespült und sind nicht immer leicht zu finden. Erdmann bringt deshalb jetzt das fragliche Object, sei es eingedampfter Blutauszug oder etwas von einem vermeintlichen Blutflecken, so weit er sich mit dem Messer abnehmen lässt, in fester Form nebst einer Spur Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt es mit einem Deckgläschen, lässt einen Tropfen Eisessig mit einem Glasstäbchen hinzutreten und bringt den Punkt, wo die feste Substanz liegt, unter das Mikroskop. Ist nichts Krystallinisches wahrzunehmen, so erwärmt E. nunmehr den Objectträger vorsichtig über einer kleinen Gas- oder Spiritusflamme, so dass keine heftige Bewegung in dem Stoffe eintritt, lässt aber nicht zur Trockne verdunsten, sondern ersetzt nöthigenfalls die Flüssigkeit, wenn sie so weit verdampft ist, dass ihre Grenze zu nahe an das Object kommt, und beobachtet dann von Zeit zu Zeit nach vorherigem Abkühlen, ob sich Häminkrystalle gebildet haben. Diese finden sich nun ganz nahe an der Stelle wo das Object zwischen den Glasplatten lag und sind desshalb sehr leicht zu finden. Behandelt man auf diese Weise ein Körnchen von getrocknetem Blut, das kaum noch mit der Lupe sichtbar ist, so kann man die Einwirkung der Essigsäure und die Bildung der Häminkrystalle allmählich fortschreiten sehen. Die dunkle Masse entfärbt sich vom Rande her, dieser indem er immer durchsichtiger und blasser wird, erfüllt sich mit kleinen Krystallen, und rings um dieselben wimmelt alles von kleinen rhombischen Plättchen, die je nach ihrer Dicke mehr oder weniger durchsichtig, gelbbräunlich oder röthlichgelb erscheinen. Bei weiterer Erwärmung vermehren oder vergrössern sich die Krystalle, während der Kern der Masse, aus welchem sie entstanden, sich entfärbt. Eine 240—250fache Linearvergrösserung ist nach E. die passendste für dergleichen Versuche. — Referent kann diese Angaben Erdmanns vollständig bestätigen. Ich habe niemals zur Erzeugung der Krystalle ein Uhrglas benutzt, sondern immer direct auf dem Objectträger die Operation, genau wie Erdmann jetzt angibt, unter dem Deckgläschen vorgenommen. Wirklich unglaublich kleine Spuren selbst sehr alten eingetrockneten Blutes geben ein brillantes Resultat. Genau an der von Erdmann bezeichneten Stelle sieht man unzählige Krystalle, allein da dieselben in häufigen Fällen ungemein klein sind,

so wende ich niemals eine Vergrösserung unter 370 (linear) an. Namentlich ist aber zu beachten, dass durch Wasser von seinen Salzen befreites Blut die Krystalle nur dann gibt, wenn ein neutrales Salz, z. B. Chlornatrium und dann Essigsäure zugesetzt wird. — Die Häminkrystalle verschwinden auf Zusatz von Aetzkalilauge nach einiger Zeit.

Ausser der angeführten Methode nahm Erdmann auch eine mikroskopische Prüfung der mit Kochsalzlösung, Zuckerlösung, Jodwasser oder ähnlichen dem fraglichen Object gegenüber indifferenten Flüssigkeiten aufgeweichten Flecken vor. Die Methode ist alt, aber der Gesichtspunkt dabei neuerdings ein anderer, die Methode dadurch zuverlässiger geworden. Während man früher sein Augenmerk ausschliesslich auf die Auffindung mehr oder weniger unversehrter, durch bestimmte Merkmale diagnosticirbarer, farbiger Blutzellen richtete, und sich dabei wegen der leichten Zerstörbarkeit oder wenigstens Unkenntlichkeit dieser vergänglichen Gebilde häufig negativen Resultaten, selbst bei notorischen Blutflecken, ausgesetzt sah, hat Virchow neuerdings die Aufmerksamkeit auf die gegen äussere Einflüsse weit resistenteren, leichter erkennbaren, farblosen Blutzellen gelenkt, deren Auffindung bei wirklichen Blutflecken fast nie misslingt, aus deren Gegenwart, unter Berücksichtigung gewisser zum Theil leicht controlirbarer Momente, mit grösster Wahrscheinlichkeit, oder, wenn auch die Darstellung der Häminkrystalle gelingt, mit voller Gewissheit die Blutnatur der Flecken erschlossen werden kann.

Die von Erdmann geprüften Flecken befanden sich auf einer Schmiege, einem Stock und einem Hammerknopf. Die Flecken auf der Schmiege wurden mit Kochsalzlösung aufgeweicht und der mikroskopischen Prüfung unterworfen. Es fanden sich in nicht geringer Anzahl kleine runde oder länglich verzerrte, scharf contourirte Scheiben, welche in ihrem Aussehen und ihrer Grösse so vollständig mit aufgetrockneten farbigen Blutzellen der Menschen oder Säugethiere übereinstimmten, dass an ihrer Identität mit solchen kein Zweifel aufkommen konnte. Farblose Blutkörperchen aber konnten bei der speciellsten Durchmusterung in diesem Präparat nicht mit Sicherheit aufgefunden werden. Dagegen gelang die eben beschriebene Darstellung der Häminkrystalle. — Die in gleicher Weise behandelten, auf dem Stock befindlichen Flecken zeigten kein einziges Gebilde, welches mit voller Sicherheit als fertiges Blutkörperchen hätte gedeutet werden können, dagegen aber wurden drei sphärische, farblose, matt granulirte Körperchen gefunden, welche in ihrem Aussehen, Grösse und sonstigem Verhalten so vollkommen mit farblosen Blutzellen übereinstimmten, dass sie mit Sicherheit als solche aufgefasst werden konnten. Eines derselben liess auch noch durch seine Hülle einen run-

den, excentrisch gelegenen Kern genau in der Weise, wie dies bei jenen Blutelementen der Fall ist, hindurchschauen. Dass dieselben nicht etwa als Eiter- oder Schleimkörperchen, welche genau dieselbe Beschaffenheit haben, gedeutet werden durften, ging nach E. mit Sicherheit aus ihrer Seltenheit hervor. (Ist kein absoluter Beweis, denn wie häufig finden sich im Speichel, im Urin etc. nur sehr vereinzelte Schleimzellen, die durch keine Eigenschaft bekanntlich von den farblosen Blutzellen zu unterscheiden sind. N.) Auch hier gelang die Darstellung der Häminkrystalle, obwohl ihrer Kleinheit und Unregelmässigkeit wegen eine genaue Auffassung der Form nicht möglich war. Da dieselben aber auf Zusatz von Kalilauge allmählich verschwanden und stellenweise ihre Auflösung unter Umwandlung der rothen Farbe in eine grüne direct gesehen werden konnte, so war jeder Zweifel gegen ihre Auffassung als Häminkrystalle beseitigt.

Die gleichzeitig von den Gerichten gestellte Frage, ob das eventuell nachgewiesene Blut Menschen- oder Thierblut sei? beantwortete Erdmann dahin, dass die von verschiedenen Seiten hierzu angegebenen Methoden nicht geeignet sind, diese Frage zu erledigen. Der beim Vermischen mit Schwefelsäure hervortretende Blutgeruch, der allerdings bei vielen Thieren specifisch ist, kann doch wohl keinen Ausschlag geben, wo es sich um die Beantwortung so wichtiger Fragen handelt. Ebenso ist an eine diagnostische Messung der eingetrockneten Blutzellen in den allermeisten Fällen fast gar nicht zu denken, ja es wäre nach E. als eine unverantwortliche Gewissenlosigkeit zu bezeichnen, wollte ein Mikroskopiker auf solche Messungen einen Entscheidungsgrund für das richterliche Urtheil basiren.

Wie leicht aber die bisher üblichen chemischen Methoden zur Entdeckung von Blutspuren, selbst in Verbindung mit einer oberflächlichen mikroskopischen Prüfung, zu Täuschungen führen können, davon hat Erdmann Gelegenheit gehabt sich in folgendem Falle zu überzeugen. Das Object war eine anscheinend stark mit Blut getränkte Erde, die namentlich bei Regenwetter gallertartig war und genau die Farbe des geronnenen Blutes zeigte, während sie bei trockenem Wetter nicht auffallend sichtbar war. Die mikroskopische Prüfung der mit Salzwasser aufgeweichten Masse zeigte auf den ersten Blick eine überraschende Aehnlichkeit mit frischem Blute, allein bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass die vermeintlichen Blutkörperchen Zellen einer Alge waren, die Professor Mettenius als Porphyridium cruentum Nägeli, syn. Palmella cruenta Ag. bestimmte. In den botanischen Werken wird auf die Aehnlichkeit dieser Alge mit geronnenem Blut hingewiesen, worauf sich

auch ihr Name bezieht. Es scheint aber, dass sie bei Untersuchungen auf Blut in forensischen Fällen niemals in Betracht gekommen ist. Sie verdient indessen die Beachtung dabei in hohem Grade, denn nicht allein ihr Ansehen ist dem des Blutes ähnlich, sondern auch ihr chemisches Verhalten zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit dem des Blutes, welches möglicherweise zu Missgriffen führen könnte. Was zunächst die mikroskopische Aehnlichkeit betrifft, so kann allerdings nur der erste Anblick täuschen. Ein Hauptunterschied ist der, dass die Algenzellen kuglig, nicht scheibenförmig sind wie die Blutkörperchen; ferner werden erstere durch Wasser nicht verändert. Die Grösse der Algenzellen ist nicht immer gleich, meist wurden die getrockneten und wieder aufgeweichten von der Grösse der menschlichen Blutzellen oder etwas kleiner gefunden. Die Farbe ist meist violettröthlich, doch fand sie E. nach Berührung mit Wasser gelblich, endlich aber auch fast farblos. Meist erscheinen sie schärfer und dunkler contourirt als die Blutzellen und blass granulirt. Am ähnlichsten erscheinen sie den Blutzellen, wenn ihr Inhalt sich etwas von der Zellenmembran zurückgezogen hat, wo oft, — sogar nach dem Urtheile eines geübten Physiologen — täuschend das Bild der centralen Depression der Blutzellen entsteht, aber hier ist dann der freie Raum ganz farblos und durchsichtig, die centrale Kugel aber in der Regel dunkelroth. Ist ferner dieser Zustand eingetreten, so tritt oft der dunkle Inhalt als compacte Kugel aus der Hülle heraus, die farblos und leer zurückbleibt.

Beim Uebergiessen mit Wasser sowie mit Kochsalzlösung färbten sich die Flüssigkeiten röthlich. Die Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Alge mit Wasser erhält, gibt alle Reactionen einer verdünnten Eiweisslösung wie man sie durch Ausziehen von getrocknetem Blut mit Wasser erhält. Beim Erhitzen entfärbt sie sich und wird opalisirend; mit Kaliumeisencyanür, Millon's Reagens und Gerbsäure gibt sie wesentlich dieselben Reactionen wie ein wässeriger Auszug von getrocknetem Blut, der den gleichen Grad von Opalescenz beim Erhitzen annimmt. Das Angeführte genügt, um zu zeigen, wie wenig sicher die Grundlage ist, auf welcher die gewöhnlichen Untersuchungsweisen von vermeintlichen Blutflecken beruhen. Die Brücke'sche Probe macht glücklicherweise jede andere vollkommen entbehrlich. Es können Fälle vorkommen, in welche sie ihre Dienste versagt, wenn z. B. das Blut entweder chemische Veränderungen erlitten hat, durch welche der Farbstoff zerstört oder unlöslich geworden ist, oder diejenigen, in welchen es durch Ausziehen mit Wasser seines Farbstoffs völlig beraubt worden ist. In solchen Fällen werden aber auch die anderen Methoden wohl schwerlich zu einem sicheren Resultat führen.

Als der schwierigste Fall bei Untersuchungen auf Blut hat immer und mit Recht der gegolten, dass mit Blut getränkte Erde vorliegt. Frisch gefälltes Eisenoxyd und frisch gefällte Thonerde nehmen nach Rose's Versuchen bekanntlich das Bluthroth aus seiner wässerigen Lösung auf und selbst gepulverter Thon entzieht einer verdünnten Lösung von Blutroth, nicht aber einer concentrirten, nach längerer Zeit Blutroth. Die getrockneten Verbindungen dieser Oxyde werden nach E. von concentrirter Essigsäure nicht gelöst und geben also auch keine Häminkrystalle. Versuche, die E. jedoch mit gewöhnlicher Erde anstellte, gaben immer ein günstiges Resultat; Wasser nahm aus der mit Blut getränkten und getrockneten Erde Blutfarbstoff auf und die Lösungen lieferten die gewünschten Häminkrystalle. Ebenso konnte auf rostigem Eisen eingetrocknetes Blut durch die Brücke'sche Probe zweifellos nachgewiesen werden. — Wenn mit Blut getränkte Erde oder Eisenrost wiederholt mit Wasser in Berührung kommen, so mag wohl der Fall eintreten, dass das Blutroth durch Wasser nicht mehr ausgezogen wird. Aber auch in diesem Falle kann die Brücke'sche Probe noch ein entscheidendes Resultat geben, vorausgesetzt, dass die Menge des Materials nicht zu gering ist. Rose schlägt in derartigen Fällen vor, die Erde mit Kalilauge auszuziehen und zu versuchen, ob durch den Dichroismus der Lösung, die bei nicht zu starker Verdünnung im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden roth erscheint, Blut erkannt werden könne; oder bei humusreicher Erde, die eine braungefärbte Lösung gibt, die alkalische Lösung mit Chlorwasser zu versetzen, wobei sich bei Anwesenheit von Blutroth weise Flocken ausscheiden. Diese Flocken geben, nach Erdmann, getrocknet, der Brücke'schen Probe unterworfen, Häminkrystalle oder wenigstens ihnen ähnliche schwarzrothe, fast undurchsichtige Krystalle, die sofort das Blutroth erkennen lassen. Diese Krystalle unterscheiden sich von den gewöhnlichen dadurch, dass sie nicht wie diese deutlich rhombische durchsichtige Platten, sondern stabförmige Aggregate von prismatischen Krystallen sind. Sie geben sich als solche sogleich dadurch zu erkennen, dass sie an den Enden oft wie ausgefasert, ja besenförmig erscheinen, so dass die Individuen einzeln sichtbar sind. Die meisten bilden feine Nadeln ohne regelmässige Zuspitzung. Weil sie nicht bloss Plättchen, sondern verhältnissmässig dicke Massen bilden, erscheinen sie undurchsichtig. Aber dieser Umstand bedingt auch, dass eine gleiche Masse der Substanz nicht so zahlreiche Krystalle bildet, als das gewöhnliche Hämin. Gegen Kali verhalten sie sich wie das Hämin, d. h. sie werden davon aufgelöst. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn man nach Berzelius' Vorschrift dargestelltes Blutroth

in Kali löst, mit Chlorwasser fällt und die weissen Flocken nach Brücke's Methode mit Eisessig und etwas Chlornatrium behandelt.

Thomas D. Toase bespricht (Chemical News 1861 No. 101, pag. 248) ebenfalls die Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden zur Entdeckung fraglicher Blutflecken. Der alleinige Nachweis von Eisen oder Albumin etc. ist nach T. nicht beweisend, sondern nur die gleichzeitige Entdeckung von Albumin, Eisen, Hämatin und Fibrin mit allen ihren characteristischen Eigenschaften. Auch die mikroskopische Entdeckung etwaiger Blutzellen habe nur dann Werth, wenn die chemische Prüfung zu demselben Resultat führt. Toase verwirft ferner ebenso wie Erdmann und Andere die Messung der gefundenen Blutzellen zur Entscheidung der Frage, ob Menschen- oder Thierblut, scheint jedoch die treffliche Methode von Brücke etc. zur Entdeckung von Blutflecken, die Darstellung der so überaus characteristischen Häminkrystalle, nicht zu kennen, da er dieselbe mit keinem Wort in seiner überdies nichts Neues bringenden Abhandlung erwähnt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Lithiums. Ueber das Atomgewicht des Lithiums herrschte bisher noch immer eine grosse Unsicherheit. Hatte man auch die von Arfvedson 1817, Vauquelin 1818, C. G. Gmelin 1819 und Kralovansky 1827 bestimmten, zwischen 9 und 10 (H = 1) schwankenden Werthe als zu hoch und die 1829 von Hermann gefundene Zahl 6,085 als zu niedrig erkannt, so boten doch auch die von Berzelius 1829, R. Hagen 1839 und Troost 1857 ermittelten, zwischen 6,5 und 6,543 schwankenden Zahlen einerseits und die von Mallet 1857 ermittelte Zahl 6,95 (abgerundet 7) andererseits noch immer eine sehr grosse Ungewissheit.

C. Diehl (Ann. d. Chem. u. Pharm. 221. 93) wurde hierdurch veranlasst, eine neue Bestimmung in Bunsen's Laboratorium vorzunehmen. Die inzwischen ermittelte Spectralanalyse bot ihm zum ersten Male die Möglichkeit, die Lithionpräparate mit einer durch die früheren Hülfsmittel nicht erreichbaren Zuverlässigkeit zu prüfen.

Zur Reinigung einer grösseren Menge (über ein Pfund) eines etwas Kalk, Magnesia, Chlor und Natron enthaltenden kohlensauren Lithions

wurde folgender Weg eingeschlagen: Nach Auflösung in Salzsäure entfernte man den Kalk durch oxalsaures Ammon, die Magnesia durch Aetzbaryt. Nachdem alsdann der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt war, dampfte man in einer Platinschale ein, glühte den Rückstand, extrahirte mit absolutem Alkohol und verdampfte die alkoholische Lösung. Der Rückstand zeigte im Spectralapparate eine sehr starke Reaction auf Natron. Die wässrige Lösung desselben wurde mit kohlensaurem Ammon gefällt, das erhaltene kohlensaure Lithion ausgepresst, wieder in Salzsäure gelöst, abermals durch kohlensaures Ammon gefällt und diese Operation so lange wiederholt, bis die letzte Fällung, mittelst des Spectralapparates geprüft, keine Spur der Natronlinie mehr zeigte. Auch von Magnesia und Kalk waren nachweisbare Spuren nicht mehr vorhanden, wohl aber noch Chlor, welches weder durch Auskochen, noch durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen war. Erst auf folgende Weise gelang es, diese Verunreinigung zu beseitigen: das kohlensaure Salz wurde mit reiner Schwefelsäure zersetzt und bis zum Glühen erhitzt; der Rückstand in viel Wasser gelöst und mit reinem Barytwasser von Schwefelsäure befreit. Man erhielt so eine Lösung von ätzendem Lithion, aus der durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon das kohlensaure Lithion als krystallinisches Pulver wieder gewonnen wurde. Das so erhaltene Präparat erwies sich als rein und diente zu den Atomgewichtsbestimmungen. Es wurde bei 130° C. getrocknet und darin die Kohlensäure mit allen Vorsichtsmaassregeln aus dem Gewichtsverluste bestimmt, welchen ein kleiner Apparat, in dem das abgewogene Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde, erlitt.

Der Apparat bestand aus einem Kölbchen von dünnem Glase, worin das in einem kleinen, oben offenen, durch einen Faden gehaltenen Röhrchen befindliche kohlensaure Lithion und die zur Zersetzung desselben bestimmte verdünnte Schwefelsäure sich befanden. Das Kölbchen war durch einen guten doppelt durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Bohrung war ein abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr, in der andern ein fast in den Bauch des Kölbchens reichendes, aussen rechtwinklig gebogenes Glasrohr befestigt, welches durch ein kleines mit einem Stückchen Glasstabe verschlossenes Kautschukröhrchen verschlossen werden konnte. Der so vorgerichtete Apparat wurde gewogen, dann vor dem Chlorcalciumrohr noch ein zweites, besonders gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht. Die sehr langsam durch vorsichtiges Neigen des Kölbchens ausgetriebene Kohlensäure wurde mittelst eines Aspirators durch einen getrockneten Luftstrom ausgetrieben, wobei das in der Flüssigkeit absorbirte Gas durch Aufkochen entfernt wurde.

Vor den Versuchen prüfte Diehl den Apparat auf die Weise, dass er durch das nur mit Wasser halb gefüllte Kölbchen, nachdem das Wasser bis zum Aufkochen erhitzt war, einen trockenen Luftstrom leitete. Das Gewicht des Apparates änderte sich dabei nie mehr als um wenige Zehntel Milligramme. Bei den Versuchen selbst wurde vor der ersten Wägung kurze Zeit ein trockener Luftstrom durch den Apparat gezogen. Nach Austreibung der Kohlensäure wiederholte man die Wägungen, bis das Gewicht sich als constant erwies, was gewöhnlich schon nach dem ersten Durchsaugen des trockenen Luftstromes der Fall war.

4 Versuche, bei denen 3,3—4,5 Grm. kohlensaures Lithion zersetzt wurden, lieferten als Atomgewicht des Lithiums

I.	7,023
II.	7,034
III.	7,012
IV.	7,036
im Mittel	7,026.

Diehl wies auch nach, weshalb die Versuche, durch Bestimmung der Schwefelsäure im schwefelsauren Lithion das Atomgewicht des Lithiums zu ermitteln (Berzelius, Hagen und Andere hatten sich dieser Methode bedient), zu niedrige Resultate liefern musste. Er fand nämlich, dass der durch Fällung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des schwefelsauren Lithions mit Chlorbaryum in Siedhitze erhaltene, durch Decantation auf's Beste ausgewaschene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt stark lithionhaltig war. Es musste deshalb das daraus berechnete Atomgewicht des Lithiums zu klein ausfallen und es berechnete sich zu 6,5710, welche Zahl nur um 0,028 von dem Atomgewichte abweicht, welches Berzelius auf gleiche Weise gefunden hatte. Nach wiederholtem Auskochen des schwefelsauren Baryts mit ziemlich concentrirter Salzsäure erwies sich der Niederschlag immer noch als lithionhaltig. Nach dieser Behandlung gewogen, lieferte der nun von 8,4368 auf 8,3781 Grm. erniedrigte schwefelsaure Baryt (3,952 Grm. schwefelsaures Lithion waren angewandt worden) als Atomgewicht des Lithiums 6,953.

In Betreff der von Mallet gefundenen Zahl 6,95 bemerkt der Verfasser, dass sie wenig Vertrauen verdiene, da sie aus einer Analyse von Chlorlithium abgeleitet sei, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von Chlornatrium befreit war. Eine solche Reinigung aber sie ganz ungenügend; denn selbst wenn Chlorlithium sich in wenig mehr als seinem Gewichte Alkohol ohne Rückstand löse, lasse sich darin spectralanalytisch noch ein bedeutender Gehalt an Natrium erkennen.

Zum Bunsen'schen Verfahren der Gasanalyse.

Von

Dr. O. Kersten.

Bunsen's Methoden der Gasanalyse können, so vortrefflich sie sind, doch in denjenigen Fällen nur schwierig Anwendung finden, wo der Chemiker in seinen Räumlichkeiten beschränkt ist. Ein nach Norden gelegenes Zimmer mit gleichförmiger Temperatur, das nur von dem Analytiker und nur bei den Operationen auf einige Zeit betreten wird, steht nicht Jedem zu Gebote, der doch vielleicht grossen Nutzen von einer Gasanalyse ziehen könnte. Die Umständlichkeit beim Entzünden durch Reibungselectricität und die lange Dauer der Analyse wegen der abzuwartenden langsamen Abkühlung des zu messenden Gases sind gleichfalls Uebelstände, die zwar klein sind, jedoch unter Umständen wesentlich der Verbreitung und öfteren Benutzung der Gasanalyse hinderlich werden können. Da die Gasanalyse jetzt einen ausserordentlichen Grad von Genauigkeit ermöglicht und zur Lösung sehr vieler Probleme verwendbar ist, so sind diese kleinen Hindernisse um so fühlbarer. Bei Gasanalysen, die ich im vorigen Jahre machte, musste ich mich auch eines Locales bedienen, das den Bunsen'schen Erfordernissen eines Gaslaboratoriums nicht ganz entsprach, und so sah ich mich zu Modificationen veranlasst, die einige der oben erwähnten Uebelstände mehr oder minder abschwächen und die ich hier angeben will, weil bei einer so wichtigen Methode, wie die der Gasanalyse, jede, wenn auch kleine Bequemlichkeit viel zur grösseren Anwendbarkeit beitragen kann.

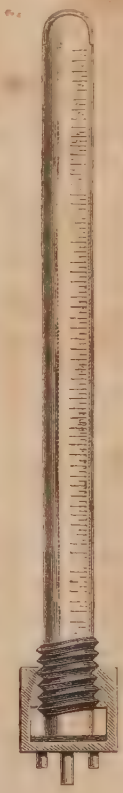
Versieht man das Bunsen'sche Eudiometer unten mit einem Schraubenverschluss, wie er beim Bunsen'schen Absorptiometerrohr angewandt wird (siehe hier überall «Gasometrische Methoden» von Robert Bunsen), so kann man die Ablesung in Wasser vornehmen, in demselben Apparate,

in welchen dort das Absorptiometerrohr zu stehen kommt, so dass das Zimmer mit gleichmässiger Temperatur wegfällt. Vor jeder Ablesung rührt man das Wasser des Glascylinders mit einem Rührer (aus einem Korkring und Eisendraht verfertigt Fig. 25) durcheinander und kann so schon eine Minute nach einer Verpuffung die Ablesung vornehmen. Die Verpuffung geschieht auf bequeme Weise mit dem Funken eines Inductionsapparates (während das Rohr im Wassercylinder steht), und desshalb brauchen auch die Platindrähte nicht als Oesen, welche so leicht abbrechen, hervorzuragen, sondern sind am besten glatt mit der Glasfläche abgefeilt, so dass das Eudiometer, etwa 600 Mm. lang (man kann es fast bis unten mit Gas füllen, desshalb sind längere Röhren kaum nöthig) das beistehende Ansehen erhält (Fig. 26). Der untere Theil mit dem Stuhle ist in Fig. 27 in grösserem Maassstabe dargestellt. Da bei der Ausführung der Operationen auf einige Handgriffe zu achten ist, so will ich eine Analyse beschreiben, die als Beleg zur Constatirung der Reinheit von verwendetem Knallgas und Wasserstoffgas diente.

Fig. 25.

Fig. 27.

Fig. 26.



Das gut gereinigte Eudiometer hält man schräg gegen die Tischplatte, mit der linken Hand oberhalb der Mitte gefasst und bringt an den unteren Rand der Mündung ein Wassertröpfchen zur nachherigen Sättigung des einzufüllenden Gases; diess spült man mit frisch filtrirtem Quecksilber hinab nach dem verschlossenen Ende und giesst dann soviel Quecksilber nach, dass noch ein kleiner Raum frei bleibt. Dann schliesst man das Rohr mit dem Ballen der Hand und spült die kleinen Luftblasen durch die grosse in die Höhe; das letzte Bläschen, welches an dem einen Platindraht hängen bleibt, wird mit einem Stäbchen Fisch-

bein weggenommen. Dann macht man das vertical gestellte Eudiometer übervoll und schraubt die Mutter leicht auf. Der Stuhl dieser Schraube ist mit einer aufgekitteten Gummiplatte versehen, und diese bestreicht man vorher mit verdünnter Sublimatlösung. Nun bringt man das Eudiometer umgekehrt in das Quecksilber der Wanne, öffnet die Schraube und bläst Luft in's Rohr mit beistehendem Röhrchen (Fig. 28), an welchem a eine straff über den Trichter gespannte Gummiplatte, b Baumwolle, c Chlorcalcium (um Ammoniak und Wasser zurückzuhalten), d Kalihydrat (um Kohlensäure zu binden) vorstellt.

Fig. 28.

Man neigt nun das Eudiometer, so dass es einen möglichst spitzen Winkel gegen den Horizont bildet und schraubt zu. Das Eudiometer wird nun entweder mit den Fingern oder mit einer mit Kork gefüllten Klemmzange (Fig. 29) gefasst und in das Wasser und Quecksilber des Glascylinders (Bunsen's gasometrische Methoden S. 147, Fig. 46) versenkt, so dass die Spitzen des Schraubenstuhles in die correspondirenden Vertiefungen des Bodens einfallen. Durch eine Drehung des Rohres nach links öffnet man es, und nun sinkt das Quecksilber innen herab und es kann kein Wasser eindringen, was sicher geschieht, wenn man das Eudiodiometer in verticaler Stellung verschlossen hat. Man giesst nöthigenfalls Wasser nach, mischt mit dem Rührer, stellt das Eudiometer vertical, bringt das Thermometer in's Wasser und liest ab, nachdem man durch Nachgiessen und Ablassen von Quecksilber aus dem Cylinder die Kuppe hat genau auf einen Theilstrich einfallen lassen, wovon man sich durch Visiren mit dem Kathetometerfernrohr überzeugt. Dadurch vermeidet man das Taxiren von Zehntelmillimetern und gewinnt an Genauigkeit; das Einstellen geht bei einiger Uebung schnell. Die Ablesung kann darauf in der Nähe geschehen, da es sich bloss um ganze Mm. handelt; der obere Stand des Wassers liest sich ebenfalls in der Nähe sicher ab, und auch das untere Quecksilberniveau, weil diess sehr breit ist. Eine Erwärmung des Gases findet hierbei nicht statt, wenn man nicht etwa den

Fig. 29.

Cylinder lange mit den Händen umfasst hält. Ausserdem merkt man sich noch schnell die Höhe des Meniscus im Rohre an, dann die Temperatur des Wassers, die des Barometers und den Stand desselben. Alles erfordert sehr wenig Zeit. Es ergab sich so z. B.

*Unteres Quecksilberniveau		507,70 [1])
*Oberes „ „		126,00
	Differenz	381,70
*Meniscus 1,1 Mm.		
*Temp. 14,7° C.		
Corr. 0,65 + 0,26 + 0,05 =		0,96
		380,74

Vol. für { 126,00
0,82 Meniscusfehler für 1,1 Mm. Höhe [2])
126,82 = 33,75 CC. nach der Calibrirungstabelle.

Wasserniveau 11,4 = 496 Mm. Wassersäule, gleich einer Quecksilbersäule von 36,60

*Barometer . .	388,50*	
*	359,50*	
	748,00 für + 17° C.	
Corr. 1,28		
0,90		
2,18 . .	2,18	
	745,82	745,82
		782,42
380,74 corr. Differenz der Quecksilbersäulen		
12,46 Tension für 14,7° C.		
393,20		393,20
	Rest	389,22

Log.	389,22 =	2,59017
„	33,75 =	1,52827
		1,11844
Log. compl. für Corr. b. 14,7°		0,02276
	N.	1,09568 = 12,46 CC. Luft.

Man schliesst nun die Schraube wieder und nimmt das Rohr heraus wie man es einbrachte. Nach dem Abtrocknen stellt man es in die

[1]) Das Abgelesene ist mit * bezeichnet.

[2]) Ueber die Meniscuscorrectur siehe am Ende.

Wanne nicht zu tief ein und schraubt es vertical gestellt auf. Das Quecksilber sinkt im Rohre und das etwa noch haftende Wasser wird dadurch weggespült und kommt in der Wanne nach oben. Man nimmt es mit Fliesspapier weg und füllt, nachdem man die Mutterschraube ganz entfernt hat, das vorher in Vorrath bereitete und in kleinen Flaschen aufgehobene Knallgas ein, welches geprüft werden soll. Verschluss [1]), Einbringen, Ablesen wie oben; ergibt nach allen

Correcturen . . . 18,16 CC.

Luft + Knallgas.

Nach dem Ablesen verschliesst man wieder und nimmt etwas Wasser aus dem Cylinder, so dass die Platindrahtenden des Eudiometers frei werden. Man trocknet sie ab und berührt sie mit den Poldrähten des Inductionsapparates. Durch den sofort überspringenden Funken findet die Entzündung statt. Man schraubt auf, füllt Wasser nach, mischt, setzt das Thermometer ein und misst.

Corrigirt . . . 12,46 CC.

Herausgenommen wie oben, Wasserstoff eingefüllt und geschüttelt, in den Cylinder eingebracht und wieder gemessen.

Corrigirt . . 16,46 CC.

Luft + Wasserstoff

Verschraubt, verpufft, gemessen, corrigirt . . . 10,44 CC.

6,02 Contraction

durch 4 CC. Wasserstoff hervorgebracht.

Also ist Knallgas und Wasserstoffgas rein. —

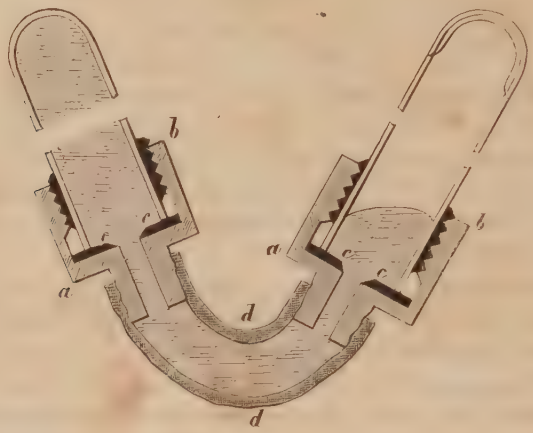
Zur ganzen Arbeit ist wenig über eine Stunde nöthig, ungefähr ebensoviel zur Berechnung.

Der Inductionsapparat wird mit 1—2 Bunsen'schen Elementen in Thätigkeit gesetzt und wirkt mehrere Wochen, ohne dass man die Batterie auseinandernimmt oder reinigt, oder Säure nachfügt. Die Batterie steht in einem entfernten Locale und der Strom wird durch lange Drähte herzugeleitet, welche da, wo sie durch die Mauer gehen (etwa in kurze Stücken einer Gasröhre eingelassen) in Gummiröhrchen liegen. Will man verpuffen, so löst man die Schrauben des Neef'schen Hammers, so dass der Apparat spielen kann und bringt die Enden der langen dünnen in Gummi gehüllten und an der Wand hängenden Poldrähte an die Platindrähte des Eudiometers. Wer sich einmal dieser Bequemlichkeit bedient hat, wird sie kaum wieder entbehren können.

[1]) Nach dem Verschlusse muss man die Gase durch vorsichtiges Schütteln mengen.

Beim Analysiren von Gasmengen, bei denen nach der Verpuffung noch Absorptionen vorgenommen werden müssen, ist ein bequemes Umfüllen von grosser Annehmlichkeit. Man bediene sich dazu zweier durchbohrter Schraubenstühle Fig. 30 a, b mit eingesetzten eisernen Röhr-

Fig. 30.



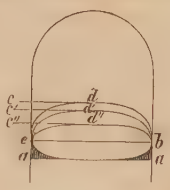
chen, über welche man ein mit Sublimatlösung befeuchtetes Gummiröhrchen d bindet. Die ganze Vorrichtung füllt man in der Wanne mit Quecksilber und schraubt dann unter dem Quecksilber das Eudiometer auf; man lehnt diess an einen Halter und schraubt das mit Quecksilber gefüllte Absorptionsrohr in der Wanne an den anderen Stuhl, dann nimmt man das Ganze heraus und neigt, bis durch d eine hinreichende Menge Gas aus dem Eudiometer in's Absorptionsrohr gelangt ist. Auch wenn man bloss aus einem zu vollen Eudiometer des bequemeren Operirens wegen etwas Gas entfernen will, ist diese Vorrichtung nützlich und bequem, besonders auch desshalb, weil man keine Gehülfen braucht.

Nach der Operation schraubt man natürlich die tubulirten Stühle ab und bedient sich der anderen luftdicht verschliessenden.

Was den Meniscusfehler betrifft, so ist derselbe höchst schwankend, je nachdem man Quecksilber zugegossen oder abgelassen hat, oder wenn die innere Eudiometerfläche völlig oder weniger rein ist. Schon bei der Bestimmung des einfachen Meniscusfehlers (nach Bunsen) hat man Schwankungen. Man kann aber bei jeder 18—22 Mm. weiten Röhre die Höhe des Meniscus 1,7 rechnen (siehe Pogg. Annal. LXXVI., S. 297. Danger über den Quecksilbermeniscus) und den einfachen Meniscusfehler aa (Fig. 31), in Höhe eines Cylinders von dem Durchmesser des

Rohres ausgedrückt, zu 0,56. Der zweite hierzu zu addirende Meniscusfehler ist aber keineswegs constant und mit einer wenn auch ganz rohen Annäherung erreicht man eine weit grössere Genauigkeit. Es wäre sehr wünschenswerth, dass diese Berechnung etwas genauer vorgenommen würde (völlig richtige Berechnung ist bis jetzt wegen der unbekannten Gestalt des Meniscus unmöglich). Ein Cylinder von der Höhe bc, bc′ oder bc″ und dem Durchmesser des Rohres wird in Cubikmillimetern ausgedrückt; eine Scheibe edb, ed′b, oder ed″b ebenfalls, deren Grundfläche gleich dem Querschnitte des Rohres ist, deren Höhe die abgelesene Meniscushöhe, und deren Oberfläche in der Mitte eben angenommen wird (etwa als ein Kreis von einem Durchmesser, der das 5-fache der Meniscushöhe beträgt) und am Rande z. B. elliptisch. Meine Berechnung ist so schlecht, dass ich sie nicht anführe; nur die resultirende kleine Tabelle, deren ich mich in Ermangelung einer besseren bediente, will ich mittheilen, da sie mir trotz ihrer ausserordentlichen Schwäche sehr nützlich war.

Fig. 31.



Meniscusfehler für die Meniscushöhe von	1,1 Mm.	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
	0,26	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,56
Dazu der constante Meniscusfehler von 1,7 Mm. . .	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Doppelter Meniscusfehler .	0,82	0,86	0,91	0,96	1,01	1,06	1,12

Was darüber und darunter ist, kann man leicht taxirungsweise zufügen, also z. B. für 1,9 der Fehler: 1,23. Liest man auf diese Weise ein gegebenes Volum einmal bei hohem Drucke, und einmal bei niedrigem Drucke ab, so wird man bei 60—90 CC. kaum mehr als 0,02—0,03 CC. Differenz erhalten.

So empfehle ich denn die Bunsen'schen Methoden der Gasanalyse [1]) angelegentlichst allen denen, die sich bisher durch einige Unbequemlichkeiten abhalten liessen, sich dieses herrlichen Hülfsmittels zu bedienen.

[1]) In dem mechanischen Atelier des Hrn. Commissionsrath Blochmann zu Dresden wird alles dazu Nöthige sehr gut geliefert.

Ueber die Bestimmung des Cyans.

Von

H. Rose.

Schluss.

Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid.

Während man leicht die Menge des Quecksilbers im Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff bestimmen kann, ist die richtige Bestimmung des Cyans in demselben mit den allergrössten Schwierigkeiten verknüpft. Aber die Bestimmung des Cyans im Cyanquecksilber ist desshalb von Wichtigkeit, weil, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus vielen Cyanverbindungen das Cyan am besten abgeschieden wird, wenn man es an Quecksilber bindet.

Die richtige Bestimmung des Cyans in Cyanquecksilber gelang erst nach einer langen Reihe von fruchtlosen Versuchen. Da diese nicht ganz ohne Interesse sind, soll ihrer kurz Erwähnung geschehen. Alle diese Versuche sind von Hrn. Finkener angestellt worden, und nur seiner beharrlichen Ausdauer ist es zuzuschreiben, dass endlich günstige Resultate erhalten wurden.

Wenn man Schwefelwasserstoffwasser selbst zu einer verdünnten Lösung des Quecksilbercyanids hinzufügt, so entweicht sogleich etwas Cyanwasserstoffsäure, wie man diess deutlich durch den Geruch bemerken kann. Fügt man zu der Lösung des Cyanids zuerst einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch bekanntlich kein Niederschlag bewirkt wird, darauf Schwefelwasserstoffwasser, und sodann schnell salpetersaures Silberoxyd, so scheidet sich zwar ein Gemenge von Schwefelsilber und von Schwefelquecksilber aus, während das Cyansilber im Ammoniak gelöst bleibt, und aus der filtrirten Lösung durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt werden kann. Aber durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf die ammoniakalische Lösung des Cyansilbers bildet sich wiederum Quecksilbercyanid, das sich im Ammoniak auflöst, und Schwefelsilber. Man erhält daher eine auffallend geringe Menge des Cyans als Cyansilber, und wenn man in dem Gemenge von Schwefelquecksilber und von Schwefelsilber die Menge des Quecksilbers bestimmt, (indem man dasselbe mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und von chlorsaurem Kali behandelt,

und in der filtrirten Lösung das Quecksilber bestimmt), so erhält man oft nur etwas mehr als die Hälfte von der Menge, die man erhalten sollte.

So wurden aus 0,7370 Grm. des Quecksilbercyanids durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, Zusetzen von Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd nur 0,1090 Grm. Cyansilber und 0,3645 Grm. Quecksilberchlorür erhalten, oder nur 13,91 Proc. Cyan und 52,92 Proc. Quecksilber von den im Salze enthaltenen Mengen Cyan und Quecksilber.

Aus einer Lösung von 1,152 Grm. Quecksilbercyanid wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Ehe dasselbe im Ueberschuss hinzugesetzt worden war, konnte man einen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure deutlich wahrnehmen. Die mit etwas Salpetersäure versetzte Flüssigkeit wurde in einen Ueberschuss einer salpetersauren Silberoxydlösung filtrirt. Durch Ammoniak wurde das Schwefelsilber vom Cyansilber getrennt, und letzteres durch Salpetersäure gefällt. Das Cyansilber gab nach dem Glühen 0,739 Grm. Silber. Diese entsprechen 0,1779 Grm. Cyan oder nur 15,44 Proc. Es wurden also in diesem Versuche nur drei Viertel von dem Cyan, das im Cyanide enthalten war, erhalten.

Es wurden ferner aus der Lösung von 0,9935 Grm. des Quecksilbercyanids, die mit etwas Salpetersäure versetzt worden war, das Quecksilber gefällt. Zu der filtrirten Lösung wurde sogleich eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali hinzugefügt, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören, und darauf sogleich eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der gefällte Schwefel und das Cyansilber wurden gemeinschaftlich filtrirt, und sodann erst an der Luft, und dann in einem Wasserstoffstrome geglüht. Es wurden 0,426 Grm. Silber erhalten, die aber nur 50,03 Proc. des Cyans entsprechen, das hätte erhalten werden sollen.

Wenn man, nachdem die Lösung des Quecksilbercyanids mit Ammoniak versetzt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt worden ist, eine Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzufügt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören, so wird mit dem Schwefelcadmium auch Cyancadmium gefällt, so dass man in der filtrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd lange nicht die ganze Menge des Cyans als Cyansilber erhält. Aus 0,943 Grm. Quecksilbercyanid wurde auf diese Weise Cyansilber erhalten, das nach dem Glühen nur 0,544 Grm. Silber gab. Diese Menge entspricht aber nur 67,30 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans.

Man erhält eben so wenig aus ähnlichen Gründen genaue Resultate, wenn man eine Lösung des Quecksilbercyanids mit frisch gefälltem Schwefelcadmium behandelt. Dasselbe wird sogleich dunkel gefärbt, und

wenn man die Einwirkung durch eine geringe Erwärmung beschleunigt, so wird es schwarz, zugleich aber auch entsteht ein Geruch von Cyanwasserstoffsäure.

Das Ammoniak verhindert die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure nicht vollständig. Diess geschieht zwar durch Kalihydrat; wendet man aber dasselbe bei diesen Versuchen an, so treten grosse Schwierigkeiten hinsichtlich der Abscheidung des Schwefelquecksilbers ein. Das Schwefelquecksilber ist zwar in Kalihydratlösung auch beim Kochen vollständig unauflöslich, aber in einem Ueberschuss von Schwefelkalium löslich. Aus dieser Lösung kann es durch vieles Wasser gefällt werden, besonders wenn kein, oder nur sehr wenig freies Kalihydrat zugegen ist, in welchem die Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium löslich ist.

Eine Lösung von 1,4475 Grm. Quecksilbercyanid in etwa der 100fachen Menge Wasser wurde mit einem Ueberschuss einer Lösung von Schwefelkalium versetzt. Dieselbe war auf die Weise bereitet, dass durch eine Lösung von Kalihydrat (die von aller atmosphärischen Luft durchs Kochen befreit worden war) Schwefelwasserstoffgas beim völligen Ausschluss der Luft bis zur Sättigung geleitet, und diese Lösung dann mit einem gleichen Volumen luftfreier Kalilösung vermischt wurde. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit Ammoniak versetzt. Aus der von Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit wurde durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure Cyansilber gefällt, welches durchs Glühen in metallisches Silber verwandelt wurde. Es wurden 1,197 Grm. davon erhalten. Diese entsprechen 96,48 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans. Keine Untersuchung hatte bis jetzt ein so der Wahrheit sich näherndes Resultat gegeben, obgleich der Verlust an Cyan doch immer bedeutend genug war. Als aber der Versuch wiederholt wurde, und zwar auf dieselbe Weise, wurden aus 1,3095 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,053 Grm. Silber erhalten. Diese entsprechen nur 93,81 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Bei einem neuen Versuche wurden zu der Lösung des Quecksilbercyanids vor dem Zusatze des Schwefelkaliums Kalihydratlösung hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber liess sich nicht vollkommen klar filtriren. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt. Von 1,3015 Grm. Quecksilbercyanid wurde Cyansilber erhalten, das durchs Glühen 0,9270 Grm. metallisches Silber lieferte, also nur 83,10 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Als bei einem neuen Versuche 1,3400 Grm. des Quecksilbercyanids in einer grösseren Menge von Wasser aufgelöst wurden, wurden auf dieselbe Weise 1,0820 Grm. metallisches Silber erhalten. Diese Menge entspricht 94,20 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans. Bei einem anderen Versuche hingegen, als die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit gleich in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd filtrirt wurde, gaben 1,3085 Grm. Quecksilbercyanid nur 0,9510 Grm. metallisches Silber, 84,79 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Bei den drei letzten Versuchen wurde Schwefelkalium angewandt, das unterschweflichtsaures Kali enthielt.

Der Grund, wesshalb bei allen diesen zuletzt angeführten Untersuchungen Resultate erhalten wurden, die sich nicht einmal entfernt der Wahrheit nähern, ist der, dass durch Schwefelkalium, auch wenn dasselbe im möglichst kleinen Ueberschusse zur Quecksilbercyanidlösung gesetzt wird, das Quecksilber als Schwefelquecksilber nicht ganz vollständig gefällt werden kann, selbst wenn das Ganze mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist. Diess geschieht erst durch Uebersättigung mit einer Säure. Man kann daher bei diesen Analysen die Menge des Quecksilbers nicht aus dem erhaltenen Schwefelmetall auch nur mit annähernder Genauigkeit bestimmen. Wird zu der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit, welche Cyankalium, etwas Schwefelkalium und etwas Schwefelquecksilber enthält, salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich zwar Cyansilber, aber durch das vorhandene Schwefelquecksilber zersetzt sich dasselbe, wie schon oben angeführt worden, in Schwefelsilber und Quecksilbercyanid, das sich gemeinschaftlich mit der grössten unzersetzten Menge des Cyansilbers in Ammoniak auflöst. Durch Uebersättigung der filtrirten Lösung vermittelst Salpetersäure wird nur das gelöste Cyansilber gefällt.

Je weniger Ueberschuss von Schwefelkalium zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzugefügt und in je mehr Wasser das Salz aufgelöst wurde, desto mehr scheidet sich Schwefelquecksilber aus und desto grösser wird die Menge des erhaltenen Cyansilbers.

Da nun Schwefelammonium bei Abwesenheit von Kalihydrat das Schwefelquecksilber nicht im Mindesten aufzulösen vermag, so wurde noch ein Versuch mit demselben angestellt. Eine Lösung von 1,3595 Grm. Quecksilbercyanid wurde mit frisch bereitetem Schwefelammonium gefällt. Dasselbe war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bereitet worden, welche nach der Sättigung mit einem gleichen Volumen von Ammoniakflüssigkeit vermischt wurde. Mit der filtrirten

Flüssigkeit wurde so wie früher verfahren. Sie wurde mit Ammoniak und mit salpetersauren Silberoxyd versetzt, und aus der ammoniakalischen Lösung das Cyansilber durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt. Nach dem Glühen desselben wurden 0,783 Grm. Silber erhalten, die nur 67,19 Proc. von dem Cyan entsprechen, das im angewandten Salze vorhanden war.

Die Ursache des schlechten Resultates ist die, dass Ammoniak die Cyanwasserstoffsäure nicht so bindet, dass nichts davon entweicht. Diess wird durch Kalihydrat bewirkt, aber auch nur durch einen nicht zu geringen Ueberschuss desselben. Eine Auflösung von Cyankalium riecht bekanntlich nach Cyanwasserstoff.

Es wurde daher eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Schwefelkalium und Kalihydrat vermischt, so dass alles Schwefelquecksilber gelöst wurde. Um das überschüssige Schwefelkalium zu zersetzen wurde zu der Lösung nach und nach von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd gesetzt, bis der dadurch entstehende Niederschlag endlich rein weiss war und nur aus Cadmiumoxydhydrat bestand. Zu der filtrirten Lösung wurde erst salpetersaures Silberoxyd und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Zuerst fiel eine grauweisse Masse, die sich dunkler färbte, weil das angewandte Schwefelkalium etwas unterschweflichtsaures Kali enthielt. Bei Wiederholung des Versuchs mit reinerem Schwefelkalium war das ausgeschiedene Cyansilber weisser, hatte aber einen Stich ins grauliche. Durch 1,2620 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,0325 Grm. Silber erhalten, oder 95,45 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Die Analyse des Quecksilbercyanids wurde etwas modificirt wiederholt. Die Quecksilbercyanidlösung wurde mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt; letzteres wurde aber nur in solcher Menge hinzugefügt, dass der grösste Theil des Schwefelquecksilbers gefällt wurde. Beim Auswaschen trübte sich das Waschwasser durch beständige Ausscheidung von etwas Schwefelquecksilber, was man dadurch verhindert, dass das Waschwasser ausserordentlich schwach durch Salpetersäure sauer gemacht wurde, so dass die filtrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser gemengt alkalisch blieb. Zu dieser wurde von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzugefügt, wodurch ein braunrother Niederschlag, der Schwefelquecksilber, Schwefelcadmium und Cadmiumoxyd enthielt, gefällt wurde. Es wurde so viel des Fällungsmittels hinzugefügt, dass zuletzt nur ein rein weisser Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat sich zeigte. Das Auswaschen geschah anfangs mit reinem, später aber, da das Filtriren sehr langsam von statten ging, mit salpetersäurehaltigem Wasser,

theils um dasselbe zu beschleunigen, theils auch um etwa gefälltes basisches Cyancadmium aufzulösen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch welche das zugleich gefällte Silberoxyd gelöst wurde, und weisses Cyansilber ungelöst zurückblieb. 1,7650 Grm. des Quecksilbercyanids gaben 1,4875 Grm. metallisches Silber, das 98,32 Proc. von dem Cyan entspricht, welches im Salze enthalten war.

Ein genaues Resultat erhält man auf folgende Weise: Die Lösung des Quecksilbercyanids wird mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt, letzteres muss nur im geringen Ueberschuss vorhanden sein. Ohne zu filtriren wird darauf eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Cyan als Cyansilber durch salpetersaures Silberoxyd und verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch 1,1080 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,9515 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 100,19 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurde die Lösung des Quecksilbercyanids mit Kalihydrat versetzt, und sodann Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt; ein Ueberschuss derselben wurde vermieden. Es wurde dann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugesetzt, und in der filtrirten Flüssigkeit das Cyansilber auf die oben erwähnte Weise gefällt. Es wurden durch 1,3755 Grm. Quecksilbercyanid 1,1720 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 99,40 Proc. vom Cyangehalte des Salzes.

Aus den vielen angeführten Untersuchungen ergibt sich, dass die zuletzt angeführten die besten Resultate gegeben hatten. Es wurden indessen noch mehrere Modificationen mit dem Verfahren vorgenommen, die hier in Kürze mitgetheilt werden sollen.

Die Lösung des Quecksilbercyanids wurde mit Kalihydrat und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und sodann Wismuthoxyd so lange hinzugefügt, bis dasselbe nicht mehr gebräunt wurde. In der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyansilber auf dieselbe Weise wie früher abgeschieden. Es wurden durch 1,3046 Grm. Quecksilbercyanid 1,1050 Grm. Silber erhalten, oder 98,82 Proc. vom Cyan.

Der Ueberschuss des Schwefelkaliums aus einer Quecksilbercyanidlösung, die mit Kalihydrat und dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt worden war, wurde nochmals durch schwefelsaures Cadmiumoxyd zersetzt. Der Niederschlag liess sich schlecht auswaschen, was zuletzt durch sehr verdünnte Salpetersäure geschehen musste. Durch 1,5678 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,6158 Grm. Silber erhalten, also nur 96,91 Proc. vom Cyangehalte.

Zu einer Lösung von Quecksilbercyanid wurde eine Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd in Ammoniak und noch so viel Ammoniak gesetzt, dass die Lösung vollkommen klar war, und darauf Schwefelwasserstoffwasser. Es entstand zuerst ein schwarzer Niederschlag, und als dann eine reine weisse Fällung von Schwefelzink erzeugt wurde, wurde mit dem Zusetzen des Schwefelwassertoffwassers aufgehört. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyan als Cyansilber wie zuvor gefällt. Es wurde von ganz weisser Farbe erhalten; um es indessen frei von allem Cyanzink zu erhalten, wurde es noch mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt.

Der Niederschlag des mit Schwefelzink gemengten Schwefelquecksilbers wurde mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um daraus das Schwefelzink aufzulösen; das gereinigte Schwefelquecksilber wurde darauf durch Königswasser oxydirt, und das Quecksilber vermittelst phosphorichter Säure als Chlorür gefällt.

Es waren 1,3465 Grm. Quecksilbercyanid angewandt worden. Es wurden erhalten 1,4180 Grm. Cyansilber (bei 100° getrocknet); dasselbe gab durchs Glühen 1,1400 Grm. Silber. In Salpetersäure gelöst, und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, wurden 1,5085 Grm. Chlorsilber erhalten. In der vom Chlorsilber filtrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniak eine sehr geringe schwärzliche Trübung, die meistentheils aus Schwefelzink bestand.

Das durch verdünnte Schwefelsäure gereinigte Schwefelquecksilber wog 1,2685 Grm.; es enthielt indessen noch etwas Schwefelzink. Das aus demselben dargestellte Quecksilberchlorür wog 1,2415 Grm. Durch Bestimmung des Cyans als Cyansilber waren also

erhalten worden	99,02	Proc. Cyan
durch das metallische Silber	98,77	„ „
durch das Chlorsilber	98,37	„ „

Durch Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber waren erhalten worden . . . . . 102,33 Proc. Quecksilber
durch das Quecksilberchlorür . . . . 98,66 „ „

Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,6005 Grm. Quecksilbercyanid wurden erhalten 1,3600 Grm. metallisches Silber. Dasselbe gab in Chlorsilber verwandelt 1,7998 Grm. Silber. Diese Mengen entsprechen 99,14 und 98,74 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Es wurde noch ein Versuch angestellt, um zu sehen, ob bei dieser Methode das Kalihydrat, das zur Bindung der Cyanwasserstoffsäure hinzugefügt worden, durch Ammoniak zu ersetzen sei. Es wurde desshalb

zu der Lösung des Quecksilbercyanids Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, und da sich das Schwefelquecksilber nicht absetzte, noch salpetersaures Ammoniak hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber schied sich nun vollständig ab, und als zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzugefügt wurde, entstand, weil möglichst wenig Schwefelwasserstoff im Ueberschuss hinzugefügt worden, nur eine weise Opalisirung von Schwefelzink. Nach dem Filtriren der geringen Menge des Schwefelzinks wurde das Cyan als Cyansilber auf gewöhnliche Weise gefällt. Durch 1,0910 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8548 Grm. metallisches Silber erhalten, also nur 91,41 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan. Man sieht hieraus, dass, wie schon oben erwähnt, Ammoniak nicht die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure zu verhindern im Stande ist. Dagegen kann hierbei, wie nicht anders zu erwarten war, das Quecksilber mit Genauigkeit bestimmt werden. Es wurden 1,0060 Grm. Schwefelquecksilber erhalten, die 100,16 Proc. von dem im Salze enthaltenen Quecksilber entsprechen.

Zweckmässiger ist es, die Zinkoxydlösung zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzuzufügen, bevor man das Quecksilber in Schwefelquecksilber verwandelt hat. Es bildet sich dann beim Zersetzen des Quecksilbercyanids durch Schwefelwasserstoff die Doppelverbindung von Cyankalium und Cyanzink. Da dieses Doppelsalz langsam und schwer durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so muss man einen Ueberschuss von Zinkoxyd anwenden, damit dieser den Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wurde desshalb das Quecksilbercyanid in der 300fachen Menge von Wasser gelöst, mit ungefähr der doppelten Menge von salpetersaurem Zinkoxyd versetzt, das in Ammoniak gelöst war. Es wurde nun noch Kalihydratlösung hinzugefügt, mehr als hinreichend, um alle Cyanwassertoffsäure und Salpetersäure zu binden, und darauf noch so viel Ammoniak, dass eine vollkommen klare Lösung entstand. Nun erst wurde Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt und zwar so viel, bis durch ferneren Zusatz ein ganz weisser Niederschlag entstand. Nach einer Viertelstunde wurde filtrirt. Das Auswaschen geschah durch sehr verdünntes Ammoniak, weil dadurch die Cyanverbindung besser ausgewaschen zu werden schien. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis dieselbe vorwaltete. Das Cyansilber wurde durch Decantiren etwas ausgewaschen, und dann mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, ehe es filtrirt wurde. Diessmal wurde es seinem Gewichte nach bestimmt, um es auch auf Zink untersuchen zu können. Es wurde mit vieler concentrirter Salpetersäure erhitzt, wodurch es sich gänzlich unter starker Gasent-

wicklung auflöste, und durch Chlorwasserstoffsäure das Silber entfernt. Aus der filtrirten Flüssigkeit konnte eine Spur von Zinkoxyd abgeschieden werden.

Durch 1,2466 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,3224 Grm. Cyansilber erhalten, aus denen 0,0005 Grm. Zinkoxyd ausgeschieden werden konnten. Die gefällten Schwefelmetalle wurden in Königswasser gelöst, und aus der verdünnten Lösung 1,1490 Grm. Schwefelquecksilber gefällt.

Es wurden also erhalten 20,58 Proc. Cyan und 79,46 Proc. Quecksilber, was sehr nahe mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt.

Da die Lösung der Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyanammonium, die mit Ammoniak versetzt worden ist, nicht nach freier Cyanwasserstoffsäure riecht, so schien es wahrscheinlich, bei dem Verfahren, die Zinkoxydlösung unmittelbar zu der Lösung des Quecksilbercyanids hinzufügen, ehe dasselbe in Schwefelquecksilber verwandelt worden, zu einem günstigen Resultate auch ohne Anwendung von Kalihydrat zu gelangen. Es war aus mehreren Versuchen wichtig, sich davon zu überzeugen. Denn dann ist es bei Anwendung von Ammoniak ohne Kalihydrat möglich, diese Methode bei der Analyse von Cyanverbindungen anzuwenden, die Cyankalium enthalten, um durch eine einzige Untersuchung alle Bestandtheile der Verbindung zu bestimmen. Es ist ferner zu bemerken, dass es oft schwer ist, sich ein Kalihydrat zu verschaffen, welches ganz rein von Chlorkalium ist, wodurch dann das Cyansilber durch Chlorsilber verunreinigt wird.

Es wurde desshalb der vorige Versuch wiederholt, aber die Lösung des Zinkoxydsalzes geschah nur durch Ammoniak. Die Mengung von Schwefelquecksilber und Schwefelzink setzte sich noch besser ab, als bei Anwendung von Kalihydrat. Es wurden durch 1,6350 Grm. Quecksilbercyanid 1,7240 Grm. Cyansilber und 1,5032 Grm. Schwefelquecksilber erhalten; also 20,46 Proc. Cyan und 79,26 Proc. Quecksilber.

Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid durch Cadmium.

Man kann das Cyan im Quecksilbercyanid auf die Weise bestimmen, dass man es in der 25 bis 30 fachen Menge Wasser löst, und die Lösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit ungefähr einer gleichen Menge von Cadmiumfeilspänen in Berührung lässt. Wenn man nach ungefähr 36 Stunden zu der Lösung des Cyancadmiums salpetersaures Silberoxyd und darauf Salpetersäure hinzufügt, so erhält man sehr nahe die richtige Menge des Cyansilbers. An den Wänden

setzt sich eine höchst geringe Menge von Cyancadmium als weisser Ansatz ab, den man in Essigsäure lösen, und zu der Lösung des Cyancadmiums hinzusetzen muss, nachdem man zuvor die Silberlösung hinzugefügt hat.

Aus 0,9690 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8145 Grm. metallisches Silber durch Glühen des Cyansilbers erhalten. Das sind nur 97,94 Proc. von der Menge des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Entfernt man aus der vom Cyansilber getrennten Flüssigkeit das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, so findet man darin nur Cadmium und keine Spur von Quecksilber.

Die Menge des durch das Cadmium ausgeschiedenen Quecksilbers ist nur durch Lösung der Metalle in Salpetersäure und Fällung der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung durch phosphorichte Säure zu bestimmen.

Die Analyse gibt aber ein sehr schlechtes Resultat, wenn man das Quecksilbercyanid in einer zu grossen Menge von Wasser gelöst hat, um es durch Cadmium zu zersetzen. Löst man es in der 250fachen Menge Wasser auf, so ist selbst nach Verlauf von sechs Tagen das Quecksilber lange nicht gefällt worden. Es setzt sich an die Wände des Glases eine weisse Substanz (wahrscheinlich basisches Cyancadmium) ab, und die Lösung riecht nach freier Cyanwasserstoffsäure.

Durch metallisches Zink und Eisen wird das Quecksilbercyanid nur sehr unvollständig zersetzt, auch wenn sie lange mit der Lösung desselben in Berührung sind.

Das Cyansilber wird bei Gegenwart von Wasser durch metallisches Zink gar nicht zersetzt, während bekanntlich Chlorsilber dadurch vollständig in metallisches Silber verwandelt werden kann. Durch Zusetzen von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Wasser erfolgt eine Zersetzung des Cyansilbers durch Zink, jedoch immer schwierig und nur theilweise. Man kann indessen Chlorsilber vom Cyansilber nicht gut durch Zink bei Gegenwart von Wasser trennen. Es bildet sich etwas un- oder schwerlösliches basisches Chlorzink, das sich fest an das Zink setzt, und diess geschieht auch beim Ausschluss der Luft, in welchem Falle eine Gasentwicklung beobachtet werden kann.

Zerlegung der Cyanmetalle durch Quecksilberoxyd.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass man nur in einigen, aber nicht in allen einfachen und Doppel-Cyanverbindungen unmittelbar das Cyan als Cyansilber und sodann die übrigen Bestandtheile nach be-

kannten Methoden bestimmen kann. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich, und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zerlegen. Wenn diess aber nicht der Fall ist, so muss das Cyan in ihnen auf eine andere Weise bestimmt werden.

Von dieser Art sind namentlich die wichtigen Verbindungen des Cyans mit dem Eisen. Sind dieselben mit Cyankalium verbunden, so wird durch salpetersaures Silberoxyd nur letzteres zersetzt, und in Cyansilber verwandelt, das dann aber mit dem unzersetzten Cyaneisen eine Doppelverbindung bildet, welche der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure widersteht, und daher nicht durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt wird.

Viele dieser Verbindungen lassen sich in Auflösungen oder im fein zerriebenen Zustand durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd zersetzen, wobei das Metall der Cyanverbindung sich oxydirt und sich als Oxyd ausscheidet oder auflöst, und das Cyan Quecksilbercyanid bildet, in welchem nach dem Filtriren das Cyan auf die früher erörterte Weise als Cyansilber abgeschieden werden kann.

Ausser den einfachen alkalischen Cyanmetallen, wie das Cyankalium, und den Verbindungen der verschiedenen Arten des Cyaneisens (Berlinerblau) und ihren Doppelsalzen mit Cyankalium (Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid) lassen sich noch andere Doppelcyanüre durchs Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig zersetzen, während einige der Zersetzung durch Quecksilberoxyd mehr widerstehen, wie z. B. das Kaliumkobaltcyanid.

Durch das Kochen der Cyanverbindungen mit Quecksilberoxyd wird das Cyan nicht zersetzt, und man bemerkt während des Kochens keine Entwicklung von Ammoniak. Auch kann selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Kalihydrat die Quecksilbercyanidlösung durch's Kochen nicht zersetzt werden.

Um die Zersetzung einer Cyanverbindung zu bewirken, muss ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd angewandt werden, so dass ein Theil desselben unzersetzt bleibt. Derselbe muss frei von Verunreinigungen sein; ein kleiner Gehalt von Salpetersäure, der sich häufig darin findet, ist ganz ohne nachtheilige Folgen.

Wird eine Lösung von Cyankalium mit etwas Quecksilberoxyd gekocht, so löst dieses sich zuerst vollständig darin auf, indem sich die lösliche Verbindung von Quecksilbercyanid mit Cyankalium bildet. Durch einen Ueberschuss von Quecksilberoxyd findet aber eine vollständige Zersetzung statt.

Es können nicht nur lösliche Cyanverbindungen, sondern auch ganz unlösliche, wie das Berlinerblau, durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd vollständig zersetzt werden; man muss sie nur im fein gepulverten Zustande anwenden. Bekanntlich hat schon Scheele das Berlinerblau durch Quecksilberoxyd zersetzt.

Bei der Zersetzung der Verbindung des Eisens mit dem Cyan durchs Kochen mit Quecksilberoxyd findet der Umstand statt, dass es unmöglich ist, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen oxydirten Eisen und dem überschüssigen Quecksilberoxyde klar abzufiltriren. Weder durch wiederholtes Filtriren, noch durch langes Stehenlassen des Ganzen während mehrerer Wochen ist es möglich eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Diess findet sowohl bei der Zerlegung des Berlinerblau's, als auch bei der des Kaliumeisencyanürs, und des Kaliumeisencyanids statt. Bei der Zerlegung anderer Cyanverbindungen ist diess nicht oder weit weniger der Fall. Dieser unangenehme Umstand ist indessen leicht zu beseitigen. Nachdem man einige Minuten gekocht hat, setzt man tropfenweise zu der trüben Flüssigkeit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist. Dann setzt sich das Eisenoxyd nach dem Umrühren rasch ab und lässt sich gut filtriren. Man kann auch gleich mit dem Quecksilberoxyd etwas salpetersaures Quecksilberoxyd hinzufügen; es ist indessen besser so zu verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Ist nach dem Kochen im unlöslichen Rückstande Eisenoxydul, wie bei der Zersetzung des Kaliumeisencyanürs, und auch bei der des Berlinerblau's, so wird dasselbe durch das Quecksilberoxyd in Eisenoxyd verwandelt, und in der Flüssigkeit findet man salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn man keine hinreichende Menge von Quecksilberoxyd angewandt hat, so bildet sich beim allmählichen Zusetzen von Salpetersäure Berlinerblau. Man muss dann von Neuem Quecksilberoxyd hinzufügen, und von Neuem kochen.

Das quecksilberhaltige Eisenoxyd wird abfiltrirt, und mit heissem Wasser ausgewaschen. Hat das Kochen in einer Platinschale statt gefunden, so ist dieselbe auf der Innenseite mit einer dünnen Haut von Eisenoxyd überzogen, welche man durch die Fahne einer Feder nicht wegzubringen im Stande ist. Man löst dasselbe in einer möglichst geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak und bringt den geringen Niederschlag auf das Filtrum des quecksilberhaltigen Eisenoxyds, nachdem dasselbe ausgewaschen worden, und wäscht nochmals aus (das Waschwasser, das Chlorammonium enthält, wird natürlicher Weise für sich aufgefangen). Nach dem Trocknen wird das Eisenoxyd in einem Platintiegel geglüht und gewogen. Das

Glühen muss Anfangs mit Vorsicht geschehen; denn gibt man gleich Anfangs ein starke Hitze, so überzieht sich der Deckel des Tiegels auf der Innenseite mit einem Hauche von Eisenoxyd, das durch das sich verflüchtigende Quecksilber fortgerissen worden, und von dem also auch etwas auf diese Weise verloren gehen kann.

In der vom Eisenoxyd und überschüssigen Quecksilberoxyde abfiltrirten Flüssigkeit wird auf die früher angegebene Weise das Cyan bestimmt. Es kann auch das Kali seiner Menge nach, nach bekannten Methoden, gefunden werden, wenn bei der Zersetzung des Quecksilbercyanids die Anwendung des Kalihydrats vermieden worden ist.

Es sind nach dieser Methode das Kaliumeisencyanür, das Kaliumeisencyanid und das Berlinerblau untersucht worden.

Kaliumeisencyanür. — Die Untersuchungen mit diesem Salze, welche sämmtlich von Hrn. Finkener angestellt worden sind, geschahen früher als die zweckmässigste Bestimmung des Cyans in Quecksilbercyanid erkannt worden war.

1) Nachdem das krystallisirte Salz mit Wasser und Quecksilberoxyd durchs Kochen zersetzt worden, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalihydrat, darauf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und sodann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt.

Aus 2,0175 Grm. des krystallisirten Salzes wurden erhalten: 0,3815 Grm. Eisenoxyd und 3,7710 Grm. Cyansilber, welche durchs Glühen 3,0390 Grm. metallisches Silber lieferten. Diess entspricht 13,25 Proc. Eisen und 36,26 Proc. Cyan im Salze.

Nach der Berechnung sind im Salze 13,24 Proc. Eisen und 36,92 Proc. Cyan enthalten.

2) Es wurde wie beim ersten Versuch verfahren. Aus 1,9130 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3670 Grm. Eisenoxyd. Das erhaltene Cyansilber war chlorhaltig, weil ein chlorhaltiges Kalihydrat angewandt worden war. Es wurde daher geglüht, gewogen, darauf im Wasserstoffstrome geglüht und wieder gewogen. Durch die erste Wägung wurden 3,0920 Grm. Silber erhalten, die Chlorsilber enthielten; durch die Behandlung mit Wasserstoffgas verminderte sich das Gewicht auf 3,0170 Grm. Das Cyansilber enthielt also 0,3032 Grm. Chlorsilber. Die gefundenen Mengen entsprechen 13,43 Proc. Eisen und 35,09 Proc. Cyan.

3) Es wurde auf dieselbe Weise verfahren. 2,0425 Grm. des Salzes gaben 0,3860 Grm. Eisenoxyd und 3,0295 Grm. Silber; oder 13,23 Proc. Eisenoxyd und 35,71 Proc. Cyan.

Kaliumeisencyanid. — Die Versuche sind alle von Hrn. Finkener angestellt worden.

1) Die Lösung des Salzes wurde mit Quecksilberoxyd, und darauf mit Kali und Schwefelwasserstoff behandelt, aber zur Entfernung des überschüssigen Schwefelkaliums wurde fein geriebenes Bleioxyd hinzugefügt. Das Gemenge von Schwefelquecksilber, Schwefelblei und Bleioxyd liess sich nicht so vollständig auswaschen, dass das Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd kein Cyansilber mehr erzeugte, wohl weil etwas basisches Cyanblei gefällt worden war. Das Auswaschen geschah daher zuletzt mit verdünnter Salpetersäure, aber dieses Waschwasser wurde für sich durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Aus 0,8808 Grm. des Salzes wurden 0,2130 Grm. Eisenoxyd erhalten; die zwei erhaltenen Mengen von Cyansilber gaben durchs Glühen 1,7178 Grm. und 0,0048 Grm. Silber, oder 16,93 Proc. Eisen und 47,08 Proc. Cyan.

Das Salz enthält nach der Berechnung 17,00 Proc. Eisen, 47,36 Proc. Cyan und 35,64 Proc. Kalium.

2) Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,1098 Grm. des angewandten Salzes wurden 0,2724 Grm. Eisenoxyd und 2,1415 Grm. und durch das Waschwasser 0,0042 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 17,18 Proc. Eisen und 46,56 Proc. Cyan.

3) Bei einer neuen Wiederholung der Analyse wurde das Kaliumeisencyanid in sehr vielem Wasser gelöst. Aus 0,4216 Grm. des Salzes wurden 0,8008 Grm. metallisches Silber oder 45,70 Proc. Cyan erhalten. Der Eisengehalt wurde nicht bestimmt.

4) Bei einer neuen Analyse wurde ein bedeutender Ueberschuss von Schwefelwasserstoff angewandt. 0,7390 Grm. vom Kaliumeisencyanid gaben 1,3994 Grm. metallisches Silber oder 45,59 Proc Cyan.

Diese Untersuchungen zeigen, dass man zwar vermittelst des Bleioxyds auch zufriedenstellende Resultate erhalten kann, dass aber die Anwendung desselben durchaus keine Vortheile darbietet, sondern wegen des längeren Auswaschens umständlicher ist.

5) Es wurde desshalb die Untersuchung auf die Weise wie beim Kaliumeisencyanür angestellt.

0,9375 Grm. des Salzes gaben 0,2290 Grm. Eisenoxyd und 1,8050 Grm. metallisches Silber, also 17,10 Proc. Eisen und 46,35 Proc. Cyan.

6) Die Untersuchung wurde endlich nach der oben S. 294 angeführten Methode angestellt, indem zu der Lösung des Quecksilbercyanids eine ammoniakalische Zinkoxydlösung und dann erst Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde. Das Cyansilber wurde in der sauren Flüssigkeit anhaltend erhitzt, wodurch etwas Cyansilber gelöst und zersetzt wurde. Die Flüssigkeit roch etwas nach Cyanwasserstoffsäure und wurde

beim Erkalten trübe von sich wieder ausscheidendem Cyansilber. Es wurden aus 1,0895 Grm. des Salzes 0,2670 Grm. Eisenoxyd und 2,0370 Grm. metallisches Silber, also 17,15 Proc. Eisen und 45,01 Proc. Cyan erhalten.

7) Endlich wurde bei Wiederholung des Versuchs auf diese Weise die von dem Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Säure abgedampft, mit Schwefelammonium versetzt, um das Silber und Zink zu entfernen, und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, erhitzt, von dem Schwefel durch Filtriren befreit, abgedampft, der Rückstand geglüht und das Kali als schwefelsaures Salz bestimmt. Aus 1,3545 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3293 Grm. Eisenoxyd, 2,6090 Grm. metallisches Silber und 1.0858 Grm. schwefelsaures Kali, also 17,02 Proc. Eisen, 46,37 Proc. Cyan und 36,00 Proc. Kalium.

Berlinerblau. Zur Untersuchung wird dasselbe möglichst fein zerrieben, bei 100° getrocknet, mit der 4- bis 5-fachen Menge von Quecksilberoxyd gekocht, und dann so verfahren, wie früher beschrieben wurde. Wenn man indessen im Berlinerblau nicht einen unwesentlichen Gehalt an Kali bestimmen will, das bisweilen darin enthalten ist, so thut man besser, das gepulverte Berlinerblau zuerst mit Wasser und Kalihydrat so lange zu kochen, bis es in Kaliumeisencyanür verwandelt worden ist, dann erst Quecksilberoxyd hinzuzufügen, und die Analyse nach den erörterten Methoden fortzusetzen. Es ist diese Modification des Verfahrens aber nur dann anzurathen, wenn man sich ein Kalihydrat verschaffen kann, das vollkommen frei von Chlorkalium ist.

Zu den Analysen wurde ein Berlinerblau von sehr guter Beschaffenheit aus der chemischen Fabrik von Buxweiler im Elsass angewandt. Die Untersuchungen sind sämmtlich von Hrn. Hayes angestellt worden und zwar die ersten nach nicht so guten Methoden, als die letzten, doch waren auch diese schon beendet, ehe die zweckmässigste Methode, das Cyan im Quecksilbercyanid zu bestimmen, festgestellt worden war.

Wurde das angewandte Berlinerblau längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt, so gab die filtrirte Flüssigkeit keine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd, aber eine ausserordentlich geringe Trübung mit Chlorbaryum, welche auch durch Chlorwasserstoffsäure nicht verschwand; sie gab ferner keine Trübung, weder mit Eisenchlorid, noch mit schwefelsaurem Eisenoxydul, auch nicht bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Wurde das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, so konnte durch Abdampfen nur eine Spur von schwefelsaurem Kali erhalten werden. Das angewandte Berlinerblau enthielt

daher nur eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kali. Es wurde zur Untersuchung angewandt, nachdem es im fein zerriebenen Zustand immer so lange bei 100° getrocknet worden war, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte.

1) 1,2116 Grm. des Berlinerblau's wurden mit der vierfachen Menge von Quecksilberoxyd und Wasser so lange gekocht bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Da sich das suspendirte Eisenoxyd durch Filtriren nicht entfernen liess, so wurde salpetersaures Quecksilberoxyd, darauf Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt und filtrirt. Der Rückstand hinterliess 0,6248 Grm. Eisenoxyd, die 36,10 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen.

2) Ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd wurden in nicht zu verdünnter Salpetersäure gelöst, zu der heissen Lösung 1,4306 Grm. Berlinerblau hinzugefügt, und damit so lange gekocht, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Es wurde darauf Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt. Der geglühte Niederschlag hinterliess 0,7526 Grm. Eisenoxyd, was 36,82 Proc. Eisen entspricht.

3) Der Versuch wurde wiederholt, nur wurde bei dieser Analyse statt des Ammoniaks Kalihydrat angewandt. Das Filtriren wurde aber dadurch so erschwert, dass noch salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak zu Hülfe genommen werden mussten. Aus 1,6238 Grm. Berlinerblau wurden 0,8501 Grm. Eisenoxyd oder 36,64 Proc. Eisen erhalten.

4) 0,7255 Grm. wurden mit einer Lösung von Kalihydrat so lange erhitzt, bis die dunkelblaue Farbe gänzlich verschwunden war; es wurde dann Wasser und Quecksilberoxyd hinzugesetzt, kurze Zeit damit gekocht, etwas Salpetersäure hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit noch nicht dadurch sauer wurde und filtrirt. Der geglühte Rückstand hinterliess 0,3752 Grm. Eisenoxyd, welche 36,20 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Kalihydrat, Schwefelwasserstoffwasser und eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt und filtrirt, worauf durch salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure Cyansilber gefällt wurde. Das erhaltene Cyansilber enthielt Chlorsilber. Es wurde desshalb nach dem Wägen an der Luft und dann im Wasserstoffstrome geglüht, und nochmals gewogen. Die Mengung von Cyan- und Chorsilber wog 1,6823 Grm. und das metallische Silber 1,3531 Grm. Diess entspricht 43,58 Proc. Cyan im Berlinerblau.

5) Die Analyse wurde ganz auf dieselbe Weise wiederholt. 1,5986 Grm. Berlinerblau gaben 0,8292 Grm. Eisenoxyd und 2,7946 Grm. metallisches Silber, 36,31 Proc. Eisen und 42,10 Proc. Cyan entsprechend.

6) 0,4622 Grm. Berlinerblau gaben auf ähnliche Weise behandelt 0,2407 Grm. Eisenoxyd oder 36,45 Proc. Eisen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass ein Berlinerblau von der Zusammensetzung $Fe^7 Cy^9$ genau 12 Atome Wasser enthält, wenn es bei 100° so lange getrocknet worden ist, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Versucht man es bei höheren Temperaturen zu trocknen, so erleidet es schon eine theilweise Zersetzung; namentlich findet diese schon bei 200° statt. Von den angeführten Analysen sind nur in der vierten und fünften das Cyan bestimmt worden. Der Eisengehalt ist in allen Analysen ziemlich gleich ausgefallen.

Die nach der Formel $Fe^7 Cy^9 + 12HO$ berechnete Zusammensetzung des Berlinerblaus ist:

	Berechnet.	vierte Analyse.	fünfte Analyse.
Eisen	36,43	36,20	36,31
Cyan	43,50	43,55	42,10
Wasser	20,07	20,25	21,59
	100,00	100,00	100,00

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Verbindungen des Cyaneisens durch Silberoxyd statt durch Quecksilberoxyd zu zerlegen. Wenn man dieselben in ihrer Lösung damit kocht, so bildet sich zwar sichtlich Cyansilber, zugleich aber entweicht auch bei längerem Kochen etwas Ammoniak. Uebersättigt man dann mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt zwar weisses Cyansilber ungelöst, aber immer in weit geringerer Menge als man erhalten sollte. Ungeachtet seiner weissen Farbe ist dasselbe eisenhaltig.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure.

Von

H. Rose [1]).

Die Bestimmung der Salpetersäure in ihrer Lösung in Wasser geschieht bekanntlich am einfachsten und am leichtesten durch die acidimetrische Probe, durch Sättigung der Lösung mit Kali- oder Natronhydrat von bestimmter Stärke. Man hat bisweilen die Menge der Salpetersäure wie die der Phosphorsäure und anderer Säuren bestimmt,

[1]) Vom Verfasser mitgetheilt.

indem man zur Lösung eine gewogene Menge von Bleioxyd hinzufügte, das Ganze bis zur Trockniss abdampfte, und den Rückstand so lange einer Temperatur von 100° bis 120° aussetzte, bis er nicht mehr an Gewicht verlor. Diese Methode gibt indessen nur ein unsicheres Resultat; wenigstens nicht ein so sicheres wie bei der Phosphorsäure und ähnlichen Säuren, welche mit dem Bleioxyd Verbindungen geben, welche durch schwaches Glühen nicht zerstört werden. Das Bleioxyd bildet mit der Salpetersäure mehrere im Wasser unlösliche basische Verbindungen, welche Wasser enthalten, das sie bei 100° noch zum Theil behalten, und welche Kohlensäure aus der Luft anziehen. Es ist schwer die trockne Masse frei von Kohlensäure und von Wasser zu erhalten.

Man wendet daher weit zweckmässiger statt des Bleioxyds Baryterdehydrat (Barytwasser), oder auch kohlensaure Baryterde oder kohlensaure Kalkerde an, durch welche man eine sehr genaue Bestimmung der Salpetersäure erzielen kann. Dass selbst auch Ammoniak zu diesem Zweck angewandt mit geringerer Mühe gute Resultate gibt, hat Graf Schaffgotsch gezeigt [1]).

Bestimmung der Salpetersäure in deren Salzen auf maassanalytischem Wege.

Was die Bestimmung der Salpetersäure in deren Salzen betrifft, so wendet man auf maassanalytischem Wege zwei Methoden an, nach welchen dieselbe mit Genauigkeit bewerkstelligt werden kann. Nach der einen kann man die Salpetersäure in allen ihren Salzen bestimmen, nach der anderen nur in denen, deren Basen durch Alkalien oder deren Carbonate vollständig gefällt werden können.

Die erste Methode ist die bekannte von Pelouze, die darauf beruht, dass die Salpetersäure in einem salpetersauren Salze bei Gegenwart von Eisenchlorür und freier Chlorwasserstoffsäure in Stickstoffoxyd sich verwandelt, während Wasser und Eisenchlorid sich bilden, und die Base sich zu einem Chlormetall umsetzt. Durchs Kochen wird das Stickstoffoxydgas verjagt; man bestimmt nach dem Versuche die Menge des überchüssigen Eisenchlorürs, zu dessen Bereitung man eine gewogene Menge von Eisen genommen hat, durch übermangansaures Kali.

Diese Methode gibt genaue und sichere Resultate, aber nur, wenn man den Versuch in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie Fresenius zuerst vorgeschlagen hat [2]), oder auch von Kohlensäuregas anstellt.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 64.

[2]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 105, S. 217.

Unter Anwendung von Kohlensäure erhielt nach dieser Methode Hr. Finkener vom salpetersauren Kali 99,32 Proc. des angewandten Salzes.

Die zweite Methode, welche von Langer und Wawnikiewics herrührt [1]), besteht darin, dass man eine abgewogene Quantität des salpetersauren Salzes in Wasser löst, und sodann so lange von einer Lösung von bestimmter Stärke von Kali- oder Natronhydrat oder von kohlensaurem Natron hinzufügt, bis eine stark-alkalische Reaction eintritt. Nachdem man die durch das Alkali gefällte Base sich hat absetzen lassen, bestimmt man in der überstehenden Flüssigkeit die Menge des überschüssigen Alkalis.

Versuche haben ergeben, dass man durch Anwendung dieser Methode sehr genaue Resultate erhält; in den meisten Fällen genauere als nach der Methode vermittelst Eisenchlorür man zu erhalten im Stande ist. Wenn durch das Alkali das Oxyd aus der salpetersauren Verbindung leicht ausgeschieden, und die überstehende Flüssigkeit schnell klar wird, so erfordert diese Methode zur Ausführung eine nicht so lange Zeit als die andere. Man hat ferner bei dieser Methode den Vortheil, zugleich die ausgeschiedene Base ihrer Menge nach bestimmen zu können, was bei Befolgung der anderen Methode mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist.

Dahingegen hat sie den Nachtheil, dass sie nicht angewandt werden kann, wenn die Salpetersäure an feuerbeständige Alkalien gebunden ist und dass sie falsche Resultate gibt, wenn neben der Salpetersäure andere Säuren in der Verbindung enthalten sind. Desshalb wird diese Methode keine Anwendung, wie die erstere, bei technischen Untersuchungen finden, bei welchen man die Menge der Salpetersäure am häufigsten gerade in Verbindungen finden will, wenn diese durch fremde Salze verunreinigt sind.

Die Verfasser haben nach dieser Methode mehrere salpetersaure, und auch schwefelsaure Salze untersucht, und genaue Resultate erhalten, welche durch einige Versuche bestätigt werden, die in meinem Laboratorium angestellt worden sind.

Hr. Hayes erhielt, als er salpetersaures Silberoxyd durch kohlensaures Natron fällte, und den Ueberschuss desselben durch Schwefelsäure bestimmte, 31,45 Proc. Salpetersäure; die Berechnung gibt 31,77 Proc.

Bei der Zersetzung des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyds wurde das Salz mit kohlensaurem Natron gekocht; man liess das Ganze sich absetzen; der Ueberschuss des Alkalis wurde durch Schwefelsäure bestimmt. Es wurden 33,32 Proc. Salpetersäure erhalten. Nimmt man im Salze 10 Atome Wasser an, so hat dasselbe 33,42 Proc.

---

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 117, S. 230.

Nur bei der Bestimmung der Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul erhält man minder richtige Resultate, wenigstens nicht bei Anwendung von kohlensaurem Natron. Bei Untersuchung des basischen Salzes $3\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g} + 2\dddot{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ erhielt Hr. Hayes nur 13,81 Proc. Salpetersäure, während der Rechnung nach 14,23 Proc. darin enthalten sind.

Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoffoxyd.

Wenn Salpetersäure von mässiger Stärke mit Metallen in Berührung kommt, so wird sie, während sie dieselben oxydirt, in den meisten Fällen in Stickstoffoxyd verwandelt. Man hat oft aus der Menge des erhaltenen Stickstoffoxydgases die der Salpetersäure zu bestimmen gesucht.

Walter Crum hat, um die Menge der Salpetersäure in deren Salzen zu bestimmen, schon vor längerer Zeit folgende Methode angegeben: In eine graduirte Röhre, welche mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt ist, wird eine gewogene Menge des Salzes gebracht, und darauf Wasser um es aufzulösen; sodann wird ein sehr grosser Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Auf 1 Volum des Wassers wendet man ungefähr 3 Volume Schwefelsäure an. Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber beginnt Stickstoffoxydgas sich zu entwickeln, und nach W. Crum soll sich ungefähr nach Verlauf von zwei Stunden ohne Anwendung von äusserer Wärme sämmliche Salpetersäure in Stickstoffoxydgas verwandeln. Es ist nöthig von Zeit zu Zeit umzuschütteln, was man durch leichtes horizontales Klopfen an dem obern Theil der Röhre bewerkstelligen kann. Wenn das Volumen des Gases sich nicht mehr vermehrt, so wird dasselbe genau bemerkt und die Höhe der Quecksilbersäule und die der Schwefelsäure genau bestimmt. Man lässt darauf eine erwärmte concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in dieselbe aufsteigen. Die ganze Menge das Gases wird dadurch, wenn genugsam der Lösung angewandt worden ist, absorbirt bis auf eine sehr geringe Menge von Stickstoffgas, das von etwas atmosphärischer Luft herrührt, deren absorbirter Sauerstoffgehalt auf das Volumen des absorbirten Stickstoffoxydgases von keinem Einfluss gewesen sein konnte. Eine Berichtigung des Volumens des Stickstoffoxydgases wegen seiner Feuchtigkeit ist bei der Gegenwart der Schwefelsäure nicht nöthig; es ist also nur der Thermometer- und der Barometerstand zu berücksichtigen. Die Menge des absorbirten Stickstoffoxydgases ergibt die der im Salze enthaltenen Salpetersäure.

Diese Methode kann genaue Resultate geben. Es ist indessen zu bemerken, dass auch bei kleinen Quantitäten des salpetersauren Salzes (bei etwa 0,4 Grm.) die Zersetzung der Salpetersäure innerhalb 2 Stunden lange nicht vollendet ist; man braucht weit längere Zeit dazu, und man thut wohl, das Ganze mehrere Tage stehen zu lassen.

Hr. Finkener erhielt auf diese Weise aus 0,388 Grm. geschmolzenem salpetersauren Kali 84,85 Cubikcentimeter (bei 0° und 760 Millim. berechnet) oder 0,1138 Grm. Stickstoffoxyd, also 98,9 Proc. von der Menge der Säure, die er hätte erhalten sollen.

Es gelingt nicht, die Menge der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen, namentlich in den salpetersauren Alkalien, auf die Weise zu bestimmen, dass man nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und von einer gewogenen Menge von reinem Kupferblech die Auflösung erhitzt, sie beim Ausschluss der Luft erkalten lässt, und aus dem Gewichtsverlust des Kupfers auf die Menge der Salpetersäure in der Lösung schliesst. Man geht hierbei von der Ansicht aus, dass von dem Sauerstoff der Salpetersäure drei Atome die Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wodurch Kupferchlorür gebildet wird, so dass also 6 Atome metallischen Kupfers einem Atom Salpetersäure entsprechen.

Man erhält bei Anwendung aller Vorsicht nach dieser Methode keine zufriedenstellenden Resultate, auch wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft im Apparate vollständig ausgeschlossen und durch Kohlensäure ersetzt worden ist. Es kommt auf die Menge und Stärke der Chlorwasserstoffsäure, und auf das stärkere und schwächere Erhitzen an, ob mehr oder weniger Kupfer aufgelöst wird. Kocht man stark, so kann statt des Stickstoffoxyds etwas salpetrichte Säure entweichen, und es löst sich weniger Kupfer auf; erhitzt man lange bei gelinder Temperatur, so scheint sich etwas Stickstoffoxydulgas zu bilden, und es löst sich mehr Kupfer auf. Letzteres scheint auch stattzufinden, wenn man viel Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Eben so wenig erhält man genügende Resultate, wenn man eine gewogene Menge von Silberblech mit der Lösung des salpetersauren Salzes und mit verdünnter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas erhitzt. Auch bei gelinder Erhitzung, bei welcher die Lösung des Silbers langsam von statten geht, verflüchtigt sich etwas Salpetersäure.

Versucht man das Stickstoffoxydgas, das sich bei der Behandlung einer gewogenen Menge eines salpetersauren Salzes mit Kupferblech und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul aufzulösen und durch die Gewichtszu-

nahme derselben die Quantität des Gases zu bestimmen, so erhält man ebenfalls keine genaue, selbst nicht einmal der Wahrheit sich nähernde Resultate. Das Stickstoffoxyd wird zu langsam von der Eisenoxydullösung absorbirt.

Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäure.

Eine sehr gute Methode der Bestimmung der Salpetersäure in ihren Verbindungen mit Basen, namentlich mit Alkalien, welche auch bei technischen Untersuchungen eine grössere Anwendung verdient, als ihr bis jetzt zu Theil wurde, ist die Destillation derselben vermittelst Schwefelsäure. Sie hat den grossen Vortheil, dass man sie bei allen salpetersauren Salzen anwenden kann, namentlich bei den salpetersauren Alkalien, auch dann, wenn dieselben mit bedeutenden Mengen von Chlormetallen verunreinigt sind. Die Destillation muss jedoch mit Vorsicht ausgeführt werden; denn wendet man zu wenig Wasser und eine zu hohe Temperatur an, so wird die zu destillirende Salpetersäure zum Theil zersetzt, und durch nicht unbedeutende Mengen von Schwefelsäure verunreinigt.

Man kann die Destillation der Salpetersäure nach zwei Methoden ausführen, man destillirt entweder bei einer bestimmten nicht zu hohen Temperatur, oder im verdünnten Raume.

Man wendet ungefähr 1 bis 2 Grm. des zu untersuchenden salpetersauren Salzes an, bringt dasselbe in eine kleine tubulirte Retorte, und giesst darauf ein erkaltetes Gemisch von einem Volumen concentrirter Schwefelsäure mit zwei Volumen Wasser vermittelst eines Trichters nach, wobei man Sorge trägt, den Hals der Retorte nicht zu verunreinigen, verbindet den etwas ausgezogenen und herabgebogenen Retortenhals luftdicht vermittelst eines Kautschuckstöpsels mit einer Vorlage, wie in beistehender Figur 33. In diese bringt man ein gemessenes Volum einer alkalischen Lösung von bestimmter Stärke, entweder von Kali oder von Natron. Gegen 1 Grm. des salpetersauren Salzes wendet man ungefähr 10 Ccm. Wasser und 5 Ccm. concentrirte Schwefelsäure an. Die kleine Retorte wird bis an den Hals in ein Sandbad gestellt,

Fig. 32.

in welches man ein Thermometer bringt, so dass beide gleich viel vom Boden des Sandbads entfernt sind. Wenn man das Sandbad bis zu 160° oder selbst bis zu 175° erhitzt, und die Temperatur so lange unterhält, als noch Flüssigkeit übergeht, so erhält man die ganze Menge der Salpetersäure, frei von Schwefelsäure. Man bestimmt darauf die Menge der übergegangenen Salpetersäure auf maassanalytischem Wege.

Die Operation erfordert bei Anwendung von 1 bis 2 Grm. des salpetersauren Salzes 3 bis 4 Stunden Zeit. Bei der erwähnten Temperatur wird keine Salpetersäure zersetzt, und es zeigen sich nie, auch nicht gegen das Ende der Destillation, rothe Dämpfe.

Erhöht man indessen die Temperatur bei der Destillation bis zu 190°, so enthält die überdestillirte Salpetersäure Schwefelsäure, aber nur Spuren.

Wendet man bei der Destillation eine Temperatur von 150° an, so erhält man die ganze Menge der Salpetersäure (vollkommen frei von Schwefelsäure) aber erst in weit längerer Zeit.

Die Resultate der Versuche, welche Hr. Finkener angestellt hatte, sind folgende:

Bei Anwendung von etwa 2 Grm. des salpetersauren Kalis und der oben angegebenen Menge von Schwefelsäure und von Wasser wurden, nachdem die Salpetersäure in Kalihydrat bei 170° destillirt worden war, 99,56 Proc. der Salpetersäure erhalten.

Bei Anwendung von etwa 1,5 Grm. des salpetersauren Kalis und von Kalihydrat in der Vorlage wurden durch Destillation bei 175° 98,66 Proc. Salpetersäure gewonnen.

Die Destillation von 1,5 Grm. salpetersauren Kalis geschah bei 190°, die Vorlage enthielt Kalihydratlösung. Es wurden 101,49 Proc. Salpetersäure erhalten, aber mit Spuren von Schwefelsäure.

Es wurden 1,929 Grm. salpetersaures Kali bei 195° der Destillation unterworfen. Die Vorlage enthielt Ammoniak; die Salpetersäure wurde durch die Menge des durch Abdampfen erhaltenen salpetersauren Ammoniaks bestimmt. Das Salz wurde bei 100° bis selbt 130° getrocknet. Es wurden 1,696 Grm. davon erhalten, die 111,14 Proc. der Salpetersäure entsprechen. Es enthielt aber eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Ammoniak.

1,6895 Grm. salpetersaures Kali wurden bei 180° destillirt und das Destillat wiederum in Ammoniak aufgefangen. Es wurden 1,3465 Grm. salpetersaures Ammoniak erhalten, die bei 110° getrocknet worden waren. Diess entspricht 100,75 Proc. der Salpetersäure. Bei der angewandten Temperatur waren aber Spuren von Schwefelsäure verflüchtigt worden;

durch Chlorbaryum wurde aus dem Salze 0,0655 Grm. schwefelsaure Baryterde gewonnen. Nach Abzug der Schwefelsäure wurden daher nur 97,38 Proc. Salpetersäure erhalten. Die schwefelsaure Baryterde enthielt aber noch sicherlich etwas salpetersaure Baryterde.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass, wenn man bei der Destillation die Temperatur von 175° nicht überschreitet, die Salpetersäure frei von Schwefelsäure überdestillirt, und dass man dann Resultate erhalten kann, die für technische Zwecke hinreichend genau sind.

Man bewirkt die Destillation der Salpetersäure bei einer niedrigeren Temperatur im luftverdünnten Raume und braucht dazu weder ein Thermometer noch eine Luftpumpe. Man bringt nach Finkener die angemessene Menge von Wasser und von concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte, und die erforderliche Menge von Kali oder von Natronlösung, die man bis zu 30 Ccm. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 Ccm. Inhalt. Darauf verbindet man vermittelst einer Kautschukröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dass die ausgezogene Spitze der Retorte bis nahe in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe dann sogleich luftdicht durch den Tubus, und entfernt zugleich die zum Kochen benutzten Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben abgekühlt wird, worauf man die Menge der Salpetersäure maassanalytisch oder auf andere Weise bestimmt.

Es werden auf diese Weise sehr genaue Resultate erhalten, genauere als durch die Destillation mit einem Thermometer. Die überdestillirte Salpetersäure enthält niemals Spuren von Schwefelsäure.

Wenn man glaubt, dass durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure aus der Retorte übergetrieben worden ist, so kann man die Retorte abkühlen, und durch Erhitzung des Kolbens Wasser in die Retorte destilliren, worauf dann noch einmal aus der Retorte die Destillation wiederholt wird. Diese Wiederholung der Destillation ist indessen fast nie nöthig.

Die Resultate der Versuche, welche Hr. Finkener nach dieser Methode angestellt hat, sind folgende:

Aus etwa 2 Grm. von salpetersaurem Kali wurden 100,80 Proc. Salpetersäure erhalten.

Bei einem zweiten Versuche gab 1 Grm. salpetersaures Kali 99,92 Grm. Salpetersäure.

Bei einem dritten Versuche wurden bei Anwendung von 1,3 Grm. salpetersauren Kalis 100,16 Proc. Salpetersäure erhalten.

Aus 1,6 Grm. salpetersaurem Kali wurden 101,13 Proc. Salpetersäure gewonnen.

Die Methode der Bestimmung durch Destillation ist für alle salpetersauren Salze brauchbar, und namentlich auch für die salpetersauren Alkalien, bei denen die oben erwähnte maassanalytische Methode, die Basen in den salpetersauren Salzen durch Alkalien zu fällen, nicht anwendbar ist. Sie hat ferner den grossen Vortheil, dass man nach der Destillation mit Salpetersäure die Base, welche im schwefelsauren Zustand zurückbleibt, genau untersuchen und ihrer Menge nach bestimmen kann. Was aber bei dieser Bestimmung der Salpetersäure besonders vortheilhaft ist, ist der Umstand, dass sie auch anwendbar ist, wenn das salpetersaure Salz mit anderen Salzen, namentlich mit Chlormetallen verunreinigt ist. Desshalb kann sie besonders bei technischen Untersuchungen angewandt werden.

Enthält das salpetersaure Salz Chlormetall, so wird zu dem Inhalte der Retorte noch eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd neben der Schwefelsäure und dem Wasser hinzugefügt, und dann die Destillation ausgeführt, entweder bei einer Temperatur von 160° bis 170° oder im verdünnten Raume im Wasserbade. Man erhält auf diese Weise die Salpetersäure frei von Chlorwasserstoffsäure, und kann ihre Menge auf maassanalytischem Wege bestimmen.

Enthält das salpetersaure Salz viel Chlormetall, so nimmt man zweckmässig statt des schwerlöslichen schwefelsauren Silberoxyds feuchtes Silberoxyd, weil festes schwefelsaures Silberoxyd nur oberflächlich zersetzt wird.

Hr. Finkener wandte bei der Destillation von 1,8 Grm. salpetersaurem Kali, zu welchem 0,3 Grm. Chlornatrium und die angemessene Menge von Schwefelsäure und Wasser hinzugefügt worden war, Stücke von schwefelsaurem Silberoxyd an, ungefähr 0,9 Grm. Dadurch konnte indessen eine Verflüchtigung von Chlorwasserstoffsäure neben der Salpetersäure nicht völlig verhindert werden. Es wurden 101,02 Proc. Salpetersäure erhalten, die durch Kalihydrat maassanalytisch bestimmt wurden. Nach Abzug des Gehalts an Chlor, das ebenfalls maassanalytisch bestimmt wurde, betrug die Menge der erhaltenen Salpetersäure 100,03 Proc.

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem 1,6 Grm. salpetersaures Kali, 0,1 Grm. Chlornatrium und die gehörige Menge von wasserhaltiger Schwefelsäure mit einem Zusatz von feuchtem Silberoxyd der Destillation unterworfen wurden, wurden 99,77 Proc. Salpetersäure erhalten, frei von Chlorwasserstoffsäure. Es ging nichts von derselben, sondern nur reines Wasser über, als zu dem Rückstande von Neuem wasserhaltige Schwefelsäure gesetzt, und die Destillation wiederholt wurde.

Statt des Silberoxyds bei dieser Destillation rothes Quecksilberoxyd anzuwenden, missräth wegen der Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids. Schon unter 150° fängt dasselbe an sich zu verflüchtigen.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen nach Abscheidung der Basen vermittelst alkalischer Erden.

Es ist schon angeführt worden, dass die freie Salpetersäure in ihrer Lösung in Wasser sehr gut ihrer Menge nach bestimmt werden kann, wenn man sie an Baryterde oder an Kalkerde bindet. Da nun diese Basen, sowohl als Hydrate, wie auch als Carbonate die meisten Metalloxyde vollständig aus ihren Verbindungen mit Säuren, namentlich mit Salpetersäure abscheiden, so hat man schon vor längerer Zeit diesen Umstand benutzt, um diese Säure mit Genauigkeit ihrer Menge nach zu bestimmen, wenn sie mit solchen Metalloxyden verbunden ist. Später indessen hat man diese Methode für nicht genau genug gehalten, wesshalb neue Versuche angestellt werden mussten, die aber gezeigt haben, dass, wenn man sie mit Achtsamkeit ausführt, man die genausten Resultate erhalten kann.

Ist das salpetersaure Salz im Wasser löslich, so wird die Lösung durch Baryterdehydrat, durch kohlensaure Baryterde oder durch kohlensaure Kalkerde zersetzt. Im ersteren Falle erhitzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von Barytwasser längere Zeit hindurch, entfernt aus der filtrirten Lösung den Ueberschuss der Baryterde durch Kohlensäure, erhitzt vor dem Filtriren den Niederschlag und bestimmt die Salpetersäure entweder aus der Menge der zur Trockniss abgedampften salpetersauren Baryterde, oder besser aus der Menge der ihr entsprechenden schwefelsauren Baryterde. Zu dem Ende wird die Lösung der salpetersauren Baryterde durch Schwefelsäure gefällt, und man erhält in diesem Falle eine schwefelsaure Baryterde, frei von anderen eingemengten Salzen, da sie durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt worden ist.

Das durch Baryterde Gefällte kann in einer Säure z. B. in Chlorwasserstoffsäure gelöst werden, um nach Entfernung der gelösten Baryterde durch Schwefelsäure die Menge der Base zu bestimmen, die mit der Salpetersäure verbunden war.

Hr. Clark erhielt auf diese Weise aus 1,0077 Grm. krystallisirtem salpetersauren Wismuthoxyd 0,7315 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 0,3387 Grm. Salpetersäure, oder 33,61 Proc. in dem angewandten Salze entsprechen.

Wendet man statt des Baryterdehydrats kohlensaure Baryterde an, so erhitzt man längere Zeit die Lösung des salpetersauren Salzes mit einem Ueberschusse derselben, filtrirt, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Salpetersäure auf dieselbe Weise.

Aus 1,036 Grm. krystallisirtem salpetersauren Wismuthoxyd erhielt Hr. Clark nach der Zersetzung durch Wasser und durch kohlensaure Baryterde auf diese Weise 0,7495 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 0,347 Grm. oder 33,49 Proc. Salpetersäure im angewandten Salze entsprechen.

Will man kohlensaure Kalkerde zur Zersetzung des salpetersauren Salzes anwenden, so kocht man die Lösung desselben ebenfalls längere Zeit damit. In der filtrirten Lösung die Salpetersäure als salpetersaure Kalkerde zu bestimmen, ist wegen der hygroskopischen Beschaffenheit derselben weniger zu empfehlen; zweckmässiger ist es, aus der Lösung der salpetersauren Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak oxalsaure Kalkerde zu fällen, welche man durchs Glühen in reine Kalkerde verwandelt, aus deren Gewicht man das Aequivalent an Salpetersäure berechnet.

Als auf diese Weise Hr. Clark 1,0667 Grm. krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd zersetzte, erhielt er 0,1865 Grm. Kalkerde, die mit 0,3596 Grm. Salpetersäure sich verbinden, welche 33,71 Proc. im angewandten Salze betragen.

In den drei Versuchen wurden also 33,61, 33,49 und 33,71 Proc. Salpetersäure im krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyd gefunden. Die berechnete Menge, wenn man 10 Atom Wasser im Salze annimmt, ist 33,46 Proc.

Man sieht also, dass man auf diese Weise sehr genaue Resultate erhält, genauer als sie auf maassanalytischem Wege zu erlangen sind. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen ist daher dieser Weg einzuschlagen.

Durch die alkalischen Erden kann die Salpetersäure in den meisten ihrer Verbindungen mit Metalloxyden bestimmt werden, weil die meisten derselben aus ihren Verbindungen mit Säuren durch jene ausgeschieden werden können, wenigstens beim Erhitzen. Aber die Bestim-

mung der Salpetersäure in den feuerbeständigen salpetersauren Alkalien, welche von besonderer Wichtigkeit ist, kann durch die alkalischen Erden nicht ausgeführt werden. Ebenso wenig kann die Salpetersäure in ihren Salzen durch die alkalischen Erden bestimmt werden, wenn diese mit anderen Salzen, namentlich mit Chlormetallen gemengt oder verunreinigt sind.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen nach Abscheidung der Basen vermittelst Schwefelwasserstoff oder durch lösliche Schwefelmetalle.

Die Metalloxyde, welche aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelmetalle abgeschieden werden, können durch dieses Reagens auch von der Salpetersäure getrennt werden. Hat man das Metalloxyd durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden, so enthält die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit die ganze Menge der Salpetersäure, welche dann in ihrer Lösung in Wasser maassanalytisch oder durch alkalische Erden bestimmt werden kann.

Hierbei ist es aber von der grössten Wichtigkeit aus der vom Schwefelmetall filtrirten Lösung der Salpetersäure den aufgelösten Schwefelwasserstoff auf das Vollständigste zu entfernen. Geschieht dies nicht, so können durch diesen Umstand sehr grosse Ungenauigkeiten in der Analyse geschehen. Behandelt man nämlich die Flüssigkeit mit Baryterdehydrat oder mit kohlensauren alkalischen Erden, so bildet sich bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff Schwefelmetall, das sich leicht in der Lösung durchs Erhitzen zum Theil in ein unterschweflichtsaures Salz verwandelt, das gemeinschaftlich mit der salpetersauren alkalischen Erde sich auflöst, die Menge desselben, wenn sie durch Abdampfen erhalten wird, vermehrt, und ebenfalls das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vergrössert, wenn die Lösung der salpetersauren Baryterde durch Schwefelsäure gefällt wird. Die unterschweflichtsaure Baryterde ist zwar sehr schwer löslich; es kann sich aber durch Kochen mit Wasser so viel davon auflösen, dass man eine grössere Menge von schwefelsaurer Baryterde, und also auch durch Berechnung eine grössere Menge von Salpetersäure erhält, als im untersuchten Salze vorhanden ist.

Um diess zu verhindern muss man nach Abscheidung des Metalloxyds durch Schwefelwasserstoff die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzen, dann erst Barytwasser hinzufügen, längere Zeit kochen, wodurch alles überschüssige Kupferoxyd gefällt wird, und dann so verfahren, wie früher erörtert wurde.

Als 1,7845 Grm. krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelwismuth getrennte Flüssigkeit mit Barytwasser behandelt wurde, wurden aus der Lösung der salpetersauren Baryterde durch Schwefelsäure 1,488 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten, die 38,65 Proc. Salpetersäure im angewandten Salze entsprechen. Dasselbe enthält indessen nur 33,44 Proc.

Als Hr. Finkener indessen wiederum krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd, 2,2455 Grm., mit Schwefelwasserstoff behandelte, wurde die vom Schwefelwismuth getrennte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kupferoxyd, sodann mit Barytwasser versetzt, und so verfahren, wie oben erörtert worden ist. Es wurden 1,5805 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten, die 32,63 Proc. Salpetersäure im Wismuthsalze entsprechen [1]).

Bei Fällung eines Metalloxyds aus einem salpetersauren Salze durch Schwefelammonium, und Zersetzung der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit durch alkalische Erden, wird die Bildung von unterschweflichtsauren alkalischen Erden noch mehr befördert. Sie ist daher ganz zu verwerfen.

Früher bediente man sich auch des Schwefelbaryums, um durch eine Lösung desselben die salpetersauren Metalloxyde zu zersetzen. In der vom Schwefelmetall geschiedenen Flüssigkeit zersetzte man den Ueberschuss des Schwefelbaryums durch Kohlensäuregas. Indessen auch hierbei bildet sich unterschweflichtsaure Baryterde, so dass die Methode nicht anwendbar ist.

Als auf diese Weise salpetersaures Zinkoxyd durch Schwefelbaryum gefällt, und der Ueberschuss von letzterem durch Kohlensäure abgeschieden wurde, liess sich die Mengung von Schwefelzink und kohlensaurer Baryterde gar nicht wegen Anwesenheit von unterschweflichtsaurer Baryterde auswaschen. Nach längerem Erhitzen wurde in der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt. Zugleich wurde aus dem Niederschlage des Schwefelzinks und der kohlensauren Baryt-

---

[1]) Es wurde bei diesem Versuche auch die Menge des Wismuthoxyds im Salze auf die Weise bestimmt, dass das Schwefelwismuth durch starke Salpetersäure oxydirt, und darauf geglüht wurde. Um indessen die Schwefelsäure aus dem Oxyde vollständig zu verjagen, musste dasselbe zum Schmelzen gebracht werden. Bei niedrigeren Temperaturen konnte selbst mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak (durch welches eine theilweise Reduction hervorgebracht wird) die Schwefelsäure nicht vollständig verjagt werden. Es wurden 1,086 Grm. geschmolzenes Wismuthoxyd erhalten, die 48,36 Proc. im Salze entsprechen. Nach der Berechnung sind nur 47,93 Proc. darin enthalten.

erde nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, das in einem Wasserstoffstrome geglüht wurde. Es wurden aus 1,378 Grm. des salpetersauren Zinkoxyds 1,658 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,4525 Grm. Schwefelzink erhalten. Diess entspricht 55,74 Proc. Salpetersäure und 27,42 Proc. Zinkoxyd im Salze, welches nur 36,56 Proc. Salpetersäure erfordert. Man sieht hieraus, welche bedeutende Fehler in der Bestimmung der Salpetersäure durch die Bildung von unterschweflichtsaurer Baryterde bei Anwendung der beschriebenen Methode entstehen können.

Bei der Abscheidung der Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff hat man darauf zu sehen, dass die Lösung des salpetersauren Salzes im verdünnten Zustand mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Ist sie sehr concentrirt, so können durch die ausgeschiedene mehr concentrirte Salpetersäure Spuren von Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Diess geschieht in einem sehr bedeutenden Grade, wenn in dem salpetersauren Salz etwas salpetrichtsaures Salz enthalten ist.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen durch Verjagung derselben.

Man kann auf mannichfaltige Weise die Salpetersäure aus ihrer Verbindung mit Basen verjagen, und die Menge derselben dann durch den Verlust bestimmen.

Es kann diess schon durch blosses Glühen geschehen, worauf die Base in sehr vielen Fällen rein zurückbleibt. Die Salpetersäure lässt sich dann aus dem Verluste bestimmen, wenn kein Krystallwasser im Salze enthalten ist, und die Base nicht in ein höheres Oxyd verwandelt wird.

Die Salpetersäure wird ferner durch Schwefelsäure ausgetrieben, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Salzes kann die der Salpetersäure berechnet werden.

Die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, werden durchs Glühen mit einem Ueberschuss von Chlorammonium in Chlormetalle verwandelt, aus denen man die Menge der Base berechnen kann. Man mengt zu diesem Zwecke das zu untersuchende salpetersaure Salz mit einem Ueberschusse von reinem Chlorammonium in einem Platintiegel oder besser in einem Porzellantiegel zusammen, und erhitzt das Ganze mit aufgelegtem Deckel vorsichtig bis zum Rothglühen, das man so lange unterhält, bis keine Dämpfe von Chlorammonium sich mehr verflüchtigen. Man wiederholt diese Operation so oft, bis keine Gewichtsabnahme mehr statt findet. Es sind besonders die salpetersauren Alkalien, welche auf

diese Weise vollständig in alkalische Chlormetalle verwandelt werden. Bei der Zersetzung mancher anderer salpetersauren Salze durch Chlorammonium ist die Menge des erhaltenen Chormetalls, wegen der Flüchtigkeit desselben, schwer mit Sicherheit zu bestimmen. Man könnte bei mehreren das Chlormetall zu Metall reduciren, wenn das Glühen des Gemenges des salpetersauren Metalloxyds mit Chlorammonium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bewerkstelligt würde, auf dieselbe Weise wie ich diess früher bei der Zersetzung gewisser Cyanverbindungen durch Chlorammonium gezeigt habe [1]); die Reduction zu Metall kann aber bei den salpetersauren Salzen unmittelbar ohne Dazwischenkunft von Chlorammonium durch Wasserstoffgas bewerkstelligt werden.

Graf Schaffgotsch hat schon vor längerer Zeit gezeigt [2]), dass man eben so gut wie kohlensaure Salze auch die salpetersauren Salze durch Borax zerlegen und die Menge der Base mit Sicherheit in ihnen bestimmen kann [3]).

Es ist hierbei indessen nothwendig, das salpetersaure Salz und den geschmolzenen Borax im fein gepulverten Zustande mit einander zu mengen, weil sonst bei der Zersetzung des ersteren durch die Hitze ein zu starkes Aufschäumen und Umherspritzen stattfindet, welches bei aller Aufmerksamkeit Verluste von $1\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. herbeiführt. Es ist desshalb vorzuziehen, bei der Zersetzung der salpetersauren Salze statt des Borax das zweifach-chromsaure Kali anzuwenden, wie diess Persoz vorgeschlagen hat [4]). Nach dieser Methode erhält man sehr genaue Resultate, wenigstens bei der Zersetzung der salpetersauren Alkalien. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Das salpetersaure Alkali wird in einem etwas geräumigen Platintiegel mit concavem Deckel abgewogen und bei sehr gelinder Hitze geschmolzen. Nach dem Erkalten legt man auf den Kuchen die $2\frac{1}{4}$fache Menge von vorher geschmolzenem zweifach-chromsauren Kali, erwärmt sehr gelinde, und wägt. Man gibt nun anfangs eine sehr gelinde Hitze, damit die Zersetzung nicht zu rasch erfolge, weil dabei die Masse schäumt und spritzt. Wenn man kein Gas mehr entweichen hört, steigert man die Hitze bis zum kaum sicht-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 500.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 266.

[3]) Die Salpetersäure in den Verbindungen mit Silberoxyd kann indessen auf diese Weise nicht gefunden werden, da das Silberoxyd im Salze durch die Einwirkung der Hitze sich früher zum Theil zu metallischem Silber reducirt, ehe der Borax anfängt zu schmelzen und auf das Salz zersetzend einzuwirken.

[4]) Répertoire de Chimie pure et appliquée par Barresville. Juniheft 1860, Seite 254.

baren Rothglühen. Da das Spritzen nicht zu vermeiden ist, so muss man während des Erhitzens den Deckel nicht aufheben, und denselben von oben vermittelst einer Gaslampe erhitzen, damit das an demselben haftende geschmolzen in den Tiegel zurücktröpfeln kann. Nach dem Erkalten lüftet man den Deckel, um Luft in den Tiegel treten zu lassen. Wenn man darauf wägt, dann wieder erhitzt, so wird man finden, dass durch das zweite Erhitzen der Tiegel sein Gewicht nicht verändert hat.

Die Bestimmung der Salpetersäure vermittelst des zweifach-chromsauren Kalis ist bei der Untersuchung der salpetersauren Alkalien desshalb noch besonders zu empfehlen, weil eine Einmengung von alkalischen Chlormetallen, auch von schwefelsauren Alkalien ohne Einfluss auf die richtige Bestimmung der Salpetersäure ist. — Es bilden sich bei keiner dieser Operationen Spuren von Chromoxyd, wenn nicht vom Deckel etwas vom Inhalte des Tiegels auf die Aussenseite desselben fliesst und mit den verbrennlichen Gasen der Lampe in Berührung kommt.

Als Hr. Finkener auf diese Weise 2,0660 Grm. salpetersaures Kali mit zweifach-chromsaurem Kali behandelte, erhielt er einen Gewichtsverlust von 1,1030 Grm. oder von 53,39 Proc. Als darauf 2,0434 Grm. salpetersaures Kali mit der halben Menge von Chlorkalium und dem $2\frac{1}{2}$ fachen von zweifach-chromsaurem Kali zusammengeschmelzt wurden, betrug der Gewichtsverlust 1,0930 Grm. oder 53,49 Proc. Im Salpeter sind aber 53,39 Proc. Salpetersäure enthalten [1]).

Ueber ein neues empfindliches Reagens auf die Nitrite.

Von

C. F. Schönbein.

Wenn auch der mit verdünnter SO_3 angesäuerte Jodkaliumkleister als das empfindlichste Reagens auf diese Salze gelten kann, welches wir

[1]) Das zweifach chromsaure Kali lässt sich auf eine ähnliche Weise auch vortrefflich zur Bestimmung der Kohlensäure in den kohlensauren Salzen anwenden. Wenn man das kohlensaure Salz auf den Boden des Platintiegels legt, und es dann mit dem zweifach chromsaurem Kali bedeckt, so muss der Tiegel etwas länger der schwachen Rothglühhitze ausgesetzt werden, als bei der Untersuchung der salpetersauren Salze. Durch 0,8530 Grm. von kohlensaurem Natron, mit der fünffachen Menge von zweifach-ckromsaurem Kali zusammengeschmelzt, wurde ein Gewichtsverlust von 0,3554 Grm. oder von 41,66 Proc. erhalten. Im angewandten Salze sind 41,51 Proc. Kohlensäure enthalten.

bis jetzt kennen gelernt haben, und wohl kein empfindlicheres gefunden werden dürfte, so gibt es doch noch ein anderes, das dem Jodkaliumkleister wenig nachsteht, und desshalb gekannt zu sein verdient.

Es ist diess die Brenzgallussäure, von der ich zu seiner Zeit gezeigt habe, dass auf sie nur der negativ-active Sauerstoff (Θ) oxydirend einwirke und zwar der gebundene ebensowohl als der freie. In der salpetrichten Säure befindet sich der dritte Theil ihres Sauerstoffgehaltes in diesem thätigen Zustande, wesshalb dieselbe auch kräftigst unter Entbindung von Stickoxydgas die Brenzgallussäure oxydirt, um damit in Wasser lösliche und stark gefärbte Huminsubstanzen zu erzeugen. Selbstverständlich bringt die an eine Basis gebundene NO_3 diese Wirkung nicht hervor, wesshalb sie, um hierzu befähiget zu werden, durch eine kräftigere Säure z. B. durch SO_3 erst in Freiheit gesetzt werden muss, in welchem Zustande, auch bei Anwesenheit von sehr viel Wasser, sie die vorhandene Brenzgallussäure sofort oxydirt und dadurch die Flüssigkeit noch deutlich bräunt.

Ich habe zwar die Grenzen der Empfindlichkeit des Reagens noch nicht ermittelt, kann aber darüber doch so viel sagen, dass Wasser, welches nur $1/_{50000}$ Kalinitrites u. s. w. enthält und mit verdünnter SO_3 etwas angesäuert ist, durch Brenzgallussäure noch augenfälligst gebräunt wird. Dass selbst die concentrirten und mit verdünnter SO_3 angesäuerten Lösungen der reinen (nitritfreien) Nitrate durch die besagte Säure nicht im mindesten gefärbt werden, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung.

Bei meinen neuesten Untersuchungen über die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniaks, welche bei der Verdampfung des Wassers in atmosphärischer Luft statt findet (man sehe Bd. III., Heft III., Seite 342 der Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel), habe ich mich sowohl des durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleisters als auch der Brenzgallussäure bedient und gefunden, dass SO_3-haltiges Wasser, welches noch so viel Nitrit enthält, um sofort den besagten Kleister deutlich bläuen zu können, auch die Pyrogallussäure noch sichtlich färbt.

Zur Bestimmung der Dampfdichte.

Von

Hugo Schiff.

Die Vortheile und Nachtheile der Gay-Lussac'schen und Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung sind den Chemikern und Phy-

sikern genügend bekannt. Einer der Hauptnachtheile der ersteren Methode bestand darin, dass sie Bestimmungen bei höheren Temperaturen auszuführen nicht erlaubte, und obwohl dieser Nachtheil durch die von Natanson angebrachte Veränderung beseitigt ist, so haben sich die Chemiker dennoch, auch für die bei niedrigeren Temperaturen ausführbaren Bestimmungen, fast ausschliesslich der Dumas'schen Methode zugewandt; es hat hiernach fast den Anschein, als sei der etwas zusammengesetzte Apparat Schuld daran, dass die Gay-Lussac'sche Methode weniger in Aufnahme gekommen ist.

Im Folgenden beschreibe ich einen auf Gay-Lussac's Princip beruhenden sehr einfachen Apparat, welcher allerdings nur für Temperaturen unter 200° anwendbar ist, sich dagegen aber sehr leicht handhaben lässt. Der Apparat (Fig. 33) entbehrt jeden Halters; er besteht im wesentlichen aus einem gewöhnlichen Glascylinder von etwa 4 Decim. Länge, dessen innere Höhe in Millimetern genau bekannt ist, einer Gasmessröhre und einem an letzterer befestigten Griff. Die Messröhre mag bei einer Weite von 20 Mm. etwa 30—35 Centimeter lang sein; sie ist bis zum offenen Ende hin mit einer Millimetertheilung versehen und genau auf Cubikcentimeter jaugirt. Will man die Theilung das offene Ende nicht erreichen lassen, so ist es auch vollkommen genügend, wenn die Länge vom Ende der Theilung bis zum Ende der Röhre bekannt ist. In dem Handgriff steckt der ganze Kunstgriff. Mittelst vier federnder Zungen umfasst er das geschlossene nach oben gekehrte Ende der Messröhre; der Körper des Griffs ist mit Blei ausgegossen. Er sichert hierdurch die Stellung der Röhre und beschwert sie ferner derart, dass sie nicht emporsteigen kann, wenn sie mit Dampf gefüllt ist. Seitlich trägt der Griff ein Häkchen, an welches das Thermometer aufgehängt wird. Der Griff meines Apparats von den vorgenannten Dimensionen wiegt etwas über

Fig. 33.

$^1/_4$ Pfund. Das Thermometer kann mittelst eines in der Nähe der Cüvette angebrachten Kautschukrings fester an die Messröhre angeschlossen werden.

In den äusseren Cylinder bringt man eine etwa 15 Mm. hohe Quecksilberschicht; das Einsenken der mit Quecksilber gefüllten Messröhre geschieht mittelst eines eisernen Löffels von der Form, wie man sie zu Verbrennungen im Sauerstoffgas anzuwenden pflegt; die im Glaskügelchen abgewogene Substanz hat man vorher in die Röhre aufsteigen lassen. Es ist unnöthig, die Ränder des offenen Endes der Messröhre mit Ausschnitten zu versehen, um vielleicht eine leichtere Communication des Quecksilbers zu ermöglichen; die Unebenheiten des Röhrenrandes und des Cylinderbodens sind hierzu vollkommen ausreichend.

Die Dampfbildung wird dadurch veranlasst, dass man den Cylinder mit einer heissen Flüssigkeit füllt. Je nach dem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz nimmt man hierzu entweder siedendes Wasser oder irgend eine Salzlösung, am besten etwas verdünntes Glycerin oder eine Lösung von Chlorcalcium in verdünntem Glycerin. Das specifische Gewicht der heissen Flüssigkeit ist mittelst des Aräometers zu bestimmen. Der Cylinder steht auf einem niedrigen Dreifuss in einer kleinen Glaswanne; dieselbe nimmt die überfliessende Flüssigkeit auf, und man füllt sie ausserdem noch nahezu bis zum Niveau des Quecksilbers im Cylinder mit der heissen Flüssigkeit, damit auch dieses die entsprechende Temperatur annehme. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung derart verlangsamt, dass man das Dampfvolum als stationär betrachten kann; ausser Thermometer- und Barometerstand hat man nur den Stand des Quecksilbers im Cylinder und denjenigen in der Messröhre an letzterer abzulesen. Diese Daten genügen zur Berechnung. Man hat die zur Bestimmung in Anwendung kommende Menge von Substanz immer derart abzuwägen, dass das Quecksilber in der Messröhre nach der Dampfbildung noch höher stehe als das Quecksilber im Cylinder.

Die Art und Weise der Berechnung ist die gewöhnliche, nur hat man für die aufgegossene Flüssigkeitssäule eine Correction anzubringen. Bei Gay-Lussac's Apparat taucht sowohl die Messröhre als auch der unten offene äussere Cylinder in ein weiteres Quecksilbergefäss; das im Cylinder aufgegossene Oel wird sich also mit dem äusseren Quecksilber in's Gleichgewicht setzen. Bei unserem Apparat hingegen drückt die Flüssigkeitssäule auf den in der Messröhre enthaltenen Dampf. Die Länge dieser Flüssigkeitssäule wird uns durch die Ablesung des Quecksilberstandes im Cylinder gegeben, denn es ist uns ja die innere Höhe des vollständig gefüllten Gefässes bekannt. Man hat also die durch

Subtraction gefundene Länge der Flüssigkeitssäule mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit zu multipliciren und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 zu dividiren; man erhält auf diese Weise die Millimeter Quecksilberdruck, welche dem Barometerstande zuzurechnen sind. Die Ablesung des Quecksilberstandes in der Messröhre gibt das Dampfvolum und im Verein mit der anderen Ablesung zugleich die Millimeter Quecksilberdruck, welche man von dem Barometerstande abzuziehen hat. Eine Correction des Thermometerstandes ist nicht anzubringen, da das Thermometer ganz in die heisse Flüssigkeit eintaucht. Bereitet man sich aus Chlorcalcium, Glycerin und Wasser eine Flüssigkeit von 1,4 specifischem Gewicht bei mittlerer Temperatur, so hat man die Länge der aufgegossenen Säule nur durch 10 zu dividiren, um die Correction zu finden. Ein durch die Verschiedenheit der Temperatur hierbei verursachter kleiner Fehler ist um so eher zu übersehen, als der Apparat nur für die Zwecke des Chemikers, nicht aber für genauere physikalische Untersuchungen eingerichtet ist. Die Beobachtung von Playfair und Wanklyn, dass Dämpfe durch Beimischung eines permanenten Gases schon bei relativ niedriger Temperatur denselben Ausdehnungscoefficient erlangen, wie ohne diese Beimischung weit oberhalb des Siedepunkts, macht unseren Apparat einer noch sehr erweiterten Anwendbarkeit fähig.

Bern, im April 1862.

Versuche über eine maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken.

Von

Robert Wildenstein.

Häufig ist es erwünscht, zu technischen Zwecken die Schwefelsäure nach einer einfachen und in wenigen Minuten zum Ziele führenden Methode maassanalytisch bestimmen zu können. Es wurde versucht, diess auf nachstehende höchst einfache Weise zu erreichen.

Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure der zu untersuchenden Lösungen mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryt's, falls die Lösung eine neutrale, direct, oder wenn sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurück-

zutitriren. (Letzteres ermöglicht vielfache Anwendung der Methode.) Eines weiteren Indicators bedarf es nicht dabei, da in der bekannten Eigenschaft des gelben chromsauren Kali's, eine verhältnissmässig ausserordentlich grosse Masse Wasser noch unverkennbar gelb zu färben, ein ganz vortrefflicher Anhaltspunkt gegeben ist, die Beendigung der Operation untrüglich zu erkennen.

Man bedarf somit zur Ausführung nur zweier Lösungen von bekanntem Gehalte:

a) Eine Chlorbaryumlösung (von der 1 CC. etwa gleich 0,015 Grm. Schwefelsäure).

b) Eine Lösung von neutralem chromsauren Kali (1 CC. entspreche etwa 0,01 Grm. Schwefelsäure).

Um nun durch Hülfe dieser Lösungen die Schwefelsäure zu bestimmen, bringt man die zu prüfende Substanz in ein Kölbchen mit nicht zu langem Halse und von circa 200 CC. Inhalt, löst in 45—55 CC. Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis die Sicherheit vorhanden, alle Schwefelsäure gefällt zu haben unter möglichster Vermeidung eines grossen Ueberschusses, worauf man $^1/_2$—1 Minute kocht. Zu der siedend heissen und bei saurer Reaction vorher mit kohlensäurefreiem Ammon bis zum Vorwalten versetzten Lösung, fügt man sodann, gleichgültig ob dieselbe trübe oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kali's je $^1/_2$ CC. zu, bis die überstehende Flüssigkeit von deutlich gelber Farbe. Schon nach Zusatz des ersten $^1/_2$ CC. wird sich, wenn nicht ein erheblicher Baryt-Ueberschuss vorhanden, die Flüssigkeit nach Umschwenken in wenigen Secunden hinlänglich klären, um leicht zu erkennen, ob solche noch farblos. Es lässt sich diess nach erneuertem Zusatz der Lösung des chromsauren Kali's und je mehr die Operation sich dem Ende nähert, immer schneller und deutlicher wahrnehmen, und man erreicht den Punkt, wo die Flüssigkeit von gelber Farbe, ohne alle Schwierigkeit und Mühe, mit grösster Sicherheit in wenigen Minuten. Soweit, tröpfelt man zu der jetzt klar und durchsichtig erscheinenden Flüssigkeit von der Chlorbaryumlösung mit einzelnen Tropfen, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten, wozu meistens nur wenige Tropfen, im höchsten Falle etwa 0,3 CC., erforderlich sind, und man gelangt auch zum Punkte der Entfärbung leicht und schnell und trifft denselben (ungeachtet man unter etwas ungünstigen Verhältnissen beobachtet, da der vorhandene Niederschlag von gelblicher Färbung) mit vieler Entschiedenheit und ist dabei nach einiger Uebung bis auf Zusatz eines Tropfens der Chlorbaryumlösung stets ganz ausser allem Zweifel. Man verfahre indessen nicht zu rasch, und lasse es auf

einige Minuten nicht ankommen, damit der Niederschlag vor erneuertem Zusatz eines Tropfens Chlorbaryumlösung Zeit gewinne, sich möglichst vollständig abzusetzen.

Bevor man einigermaassen mit der Methode vertraut geworden, ist es zweckdienlich, falls man bei Beendigung der Operation hinsichtlich der gänzlichen Entfärbung der Flüssigkeit Zweifel hegt, etwas in ein kleines Becherglas oder Kochfläschchen behufs Beobachtung zu filtriren. Die heisse Flüssigkeit läuft gut und rasch durch; man wird jedoch dieser Probe kaum bedürfen.

Es wurde nun eine Lösung von Chlorbaryum und neutralem chromsauren Kali in annähernd bereits angeführtem Werthe bereitet und deren Gehalt durch Gewichts-Analyse ermittelt.

1. 40 CC. Chlorbaryumlösung gaben schwefelsauren Baryt . . . . . 1,6756 Grm.
2. 40 CC. lieferten ferner schwefelsauren Baryt . . . . . 1,6774 „
3. 40 CC. gaben endlich schwefelsauren Baryt . . . . . 1,6749 „

Mittel . 1,67597 Grm.

gleich Schwefelsäure . . . . . 0,5750 „

1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht hiernach Schwefelsäure: 0,014375 Grm.

1. 40 CC. der Lösung des chromsauren Kali's gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 1,3097 Grm. chromsauren Baryt, gleich Schwefelsäure . 0,4131 Grm.
2. 40 CC. gaben ferner 1,3146 Grm. chromsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure . . . . 0,4146 „

Mittel . 0,41385 Grm.

1 CC. der Lösung des chromsauren Kali's entspricht somit Schwefelsäure: 0,010346 Grm.

Mit diesen Lösungen, deren Werth hiernach auf das Genaueste bekannt war, prüfte man jetzt zunächst, in wie weit es möglich sei, den Gehalt der Chlorbaryumlösung durch Hülfe der Lösung des chromsauren Kali's zu bestimmen, und in wie weit dabei die einzelnen Versuche übereinkommen. Die verwendeten CC. Chlorbaryumlösung wurden mit Wasser entsprechend verdünnt, zum Sieden erhitzt, und die Operation wie angegeben beendet, wobei jedoch erst dann von der Lösung des chromsauren Kali's mit $^1/_2$ CC. zugesetzt wurde, nachdem der grösste Theil

des Baryts gefällt war. Der Punkt der Entfärbung liess sich gut und deutlich bemerken.

	Verwendete CC. Chlorbaryumlösung.			Verwendete CC. der Lösung des chromsauren Kali's.	1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht CC. der Chroms. Kali Lösung.
		Zur Entfärbung erforderlich.	Im Ganzen.		
1.	10	0,3	10,3	14,2	1,378
2.	10	0,1	10,1	14	1,386
3.	20	0,34	20,34	28,3	1,391
4.	20	0,3	20,3	28,4	1,399
5.	20,5	0,3	20,8	28,8	1,384
6.	15	0,2	15,2	21,1	1,388
7.	15	0,35	15,34	21,35	1,391
8.	5	0,1	5,1	7	1,372
				Mittel .	1,38612

1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht somit 1,38612 CC. der Lösung des chromsauren Kali's, und diese sind gleich Schwefelsäure 0,014341 Grm.
Durch Gewichts-Analyse war für die Chlorbaryumlösung gefunden 1 CC. gleich Schwefelsäure . . . . . 0,014375 Grm.

Die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche sowie das aus deren Mittel sich berechnende Resultat war folglich ganz befriedigend.

Zur weiteren Prüfung der Methode ist die folgende Reihe Bestimmungen der Schwefelsäure ausgeführt worden. Die Operationen wurden so geleitet, dass zur Zurück-Titrirung des überschüssig zugesetzten Baryts 1—4 CC. der Lösung des chromsauren Kali's erforderlich waren, und nach Beendigung die ganze Flüssigkeit 60—90 CC. betrug.

a) Schwefelsaure Magnesia cryst.

	Verwendete Menge schwefelsaure Magnesia.	Gefundene Schwefelsäure in Proc.	Berechnet.
1.	1,1617 Grm.	32,24	32,34
2.	0,9865 „	32,77	
3.	0,9896 „	32,97	
4.	0,9954 „	32,86	
5.	0,9883 „	32,92	
6.	1,2184 „	32,89	
7.	1,1473 „	32,63	
	Mittel .	32,75	

b) Schwefelsaures Natron wasserfrei.

	Verwendete Menge schwefelsaures Natron.	Gefundene Schwefelsäure in Proc.	Berechnet.
1.	0,5354 Grm.	56,01	56,34
2.	0,5363 „	55,84	
3.	1,0298 „	55,56	
4.	0,5560 „	55,68	
5.	0,5410 „	56,38	
6.	0,8640 „	55,60	
	Mittel .	55,85.	

c) Schwefelsaures Kali.

	Verwendete Menge schwefelsaures Kali.	Gefundene Schwefelsäure in Proc.	Berechnet.
1.	0,2136 Grm.	45,70	45,92
2.	0,2196 „	45,06	
3.	0,4580 „	45,27	
4.	0,5642 „	45,23	
5.	0,3777 „	45,09	
6.	1,0300 „	45,00	
7.	0,9165 „	44,96	
8.	1,0520 „	44,89	
9.	1,0399 „	44,73	
10.	0,8500 „	44,70	
	Mittel .	45,06	

c) Alaun cryst. (Kali-Alaun).

Die Lösung des Salzes wurde mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, von der Chlorbaryumlösung in entsprechender Menge zugefügt, gekocht, dann mit kohlensäurefreiem Ammon versetzt, bis solches in geringem Ueberschuss vorhanden (durch die niederfallende Thonerde klärte sich die Flüssigkeit momentan), worauf man wie gewohnt beendete.

	Verwendete Menge Alaun.	Gefundene Schwefelsäure in Proc.	Berechnet.
1.	1,0129 Grm.	33,32	33,73
2.	0,9998 „	33,31	
3.	1,0672 „	34,10	
	Mittel .	33,58.	

d) Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon (cryst.).

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah wie beim Alaun, mit dem Unterschiede, dass das vorhandene Eisenoxydul vor dem Zusatz

der Chlorbaryumlösung durch Salpetersalzsäure in Oxyd übergeführt wurde. Der nach Zusatz des Ammons entstehende braune Eisenoxydniederschlag liess bei Beendigung der Operation den Punkt der Wiederentfärbung etwas schwierig erkennen, dennoch gelang diess befriedigend. Zwei mit vieler Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen ergaben:

	Verwendete Menge schwefels. Eisenoxydul Ammon	Gefundene Schwefels. in Proc.	Berechnet
1.	1,0072 Grm.	41,29	40,82
2.	1,0196 „	41,51	

Die Methode liefert somit, bei leichter und schneller Ausführung, (wo dieselbe anwendbar) für die Technik brauchbare Resultate.

Aachen, den 1. Mai 1862.

Zur Entdeckung der Chromsäure.

Von

Robert Wildenstein.

Ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Chromsäure ist eine verdünnte wässrige Abkochung von gemahlenem Blauholz des Handels. Fügt man einen Tropfen einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali zu einer so grossen Quantität destillirtem Wasser, dass es weder mit salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd, noch mit Chlorbaryum bei aller Vorsicht gelingt, die vorhandene Chromsäure zu entdecken, so lässt sich in einer solchen Flüssigkeit selbst dann noch, wenn dieselbe durch ein gleiches Volumen und mehr Wasser verdünnt wird, die Gegenwart der Chromsäure mit Hülfe einer Blauholz-Abkochung auf das Leichteste unzweifelhaft darthun. Man verfährt hierzu folgender Weise:

Von einer nicht zu concentrirten Blauholz-Abkochung gibt man eine bestimmte Anzahl Tropfen, etwa 10, in ein Proberöhrchen und setzt so viel destillirtes Wasser zu, bis die Flüssigkeit auch bei auffallendem Lichte vollkommen durchsichtig erscheint, erhitzt bis zum Sieden und stellt das Röhrchen zum späteren Vergleich bei Seite. In ein zweites Proberöhrchen von annähernd möglichst gleicher Weite werden ebenfalls 10 Tropfen der Blauholz-Abkochung gebracht und hierauf von obiger Spuren chromsaures Kali enthaltenden Flüssigkeit zugesetzt, so dass der Flüssigkeits-Stand in beiden Röhrchen ein ziemlich gleicher ist. Man kocht

den Inhalt dieses zweiten Röhrchens etwa $^1/_2$ Minute lang und lässt $^1/_4$—1 Stunde stehen. Vergleicht man nach dieser Zeit die Flüssigkeit beider Proberöhrchen, so wird man sofort eine wesentliche Farbenverschiedenheit erkennen, was sich am deutlichsten erweist, wenn die Proben neben einander gegen eine weisse Wand gehalten werden. Während die mit destillirtem Wasser versetzte Blauholz-Abkochung eine gelbröthliche oder rosarothe Farbe zeigt, erscheint die der andern Probe, durch Einwirkung der Chromsäure mehr oder weniger dunkeler, violettroth — violettblau. — (Die erstaunliche Wirkung einer verhältnissmässig höchst kleinen Quantität gelben chromsauren Kali's auf eine grosse Masse Blauholz-Abkochung ist durch die ausgezeichnete Tinte von Runge allgemein bekannt.)

Aachen, den 10. März 1862.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons.

Von

J. Löwenthal und **E. Lenssen.**

Als wir vor kurzem unsere Arbeit über die chemische Erregung des Sauerstoffs bei einzelnen Oxydationen mit Chamäleonlösung ausführten (Journal für prakt. Chem. 86. 193), haben wir bei dieser Gelegenheit auch die Wirkung des übermangansauren Kali's auf das Eisenoxydul genauer studirt. Die Titrirmethode, welche aus dieser Combination hergeleitet ist, wird bekanntlich als eine der exactesten Methoden erachtet, welche die volumetrische Analyse besitzt. Unseres Wissens existirt aber auch keine einzige analytische Controle für diese Ansicht; wir besitzen keine analytischen Belege für die Zuverlässigkeit der Margueritte'schen Methode. Nicht ohne Ueberraschung bemerkten wir daher, dass diese Methode grosse Fehlerquellen besitzt, und dass sie in der bis jetzt meist üblichen Ausführung ganz unrichtige Resultate ergibt. Wir legen unsere Erfahrungen in dieser Hinsicht im Folgenden nieder. In den Lehrbüchern wird folgende Ausführung bei dem Titriren des Eisenoxyduls durch Chamäleon vorgeschrieben. Die zu titrirende Flüssigkeit sei ziemlich verdünnt, etwa $^1/_2$ Liter an Volum; die vorhandene Säure (meist Salzsäure) sei nicht zu stark vorwaltend; die Flüssigkeit sei völlig abgekühlt und das Chamäleon werde tropfenweise langsam zugesetzt.

1. Versuchsreihe:

Die gebrauchte Chamäleonlösung entsprach in 100 CC. = 0,4 Grm. Eisen. Die Schwefelsäure besass 1,23, die Salzsäure 1,12 spec. Gewicht. Die Eisenlösung war eine aus Clavierdraht mittelst reiner Schwefelsäure bereitete Lösung von neutralem Eisensulfat.

1 Liter Wasser mit 25 CC. Salzsäure und 10 CC. Eisenlösung versetzt erforderte:

	a	b
	19,3 CC.	19,9 CC. Chamäleon
Nach fernerem Zusatz von		
10 CC. Eisenlösung . .	14,7 „	16,3 „
desgl. . .	14,5 „	15,7 „
desgl. . .	— „	14,2 „
desgl. . .	— „	14,2 „

Bei Anwendung einer andern Chamäleon- und Eisenlösung:

1 Liter Wasser mit 25 CC. Salzsäure und 10 CC. Eisenlösung versetzt erforderte . . . . . 29,1 CC.

nach Zusatz von 10 CC. Eisenlösung . . . . . 24,5 „

„ „ „ „ „ . . . . . 24,5 „

Bei den ersten Titrirungen der Versuche a und b ist 1,1 CC. in Abzug zu bringen für die Färbung, welche Säure und Wasser an und für sich nöthig hatten [1]). Bei dem letzten Versuch ist 0,9 CC. in Abzug zu bringen. Dennoch bleiben die Differenzen in obigen Titrirungen bedeutend, betragen zwischen 14 und 27 Proc.

Wir beobachteten bei diesen Versuchen, dass die Titrirung meist erst beim dritten Zusatz der Eisenlösung eine constante Zahl gibt, häufig aber auch die bei der zweiten Titrirung erhaltene Zahl schon zu den constanten gehört.

Es lagen uns nun folgende Vermuthungen nahe, wodurch wir jene Erscheinung zu erklären hofften.

I. Es liegt der Grund im absorbirten Sauerstoffgehalt des Wassers. Es findet ein Vorgang statt, der den Wirkungen des Sauerstoffs bei der Oxydation des Zinnsalzes mittelst Chamäleons entgegengesetzt ist. (Entstehen von Antozon.)

II. Die vorhandene Salzsäure übt eine unregelmässige Einwirkung aus.

[1]) Bei allen ausgeführten Versuchen wurde unter ganz denselben Umständen ein Gegenversuch gemacht, um die der Färbung entsprechende Menge Chamäleon zu ermitteln. Diese Zahlen wechselten immer, und wir überzeugten uns, dass Säuregehalt und Temperatur von deutlichstem Einfluss dabei sind.

III. Die Methode ist fehlerhaft; die Uebermangansäure wirkt nicht normal auf das Eisenoxydul.

---

2. Versuchsreihe (ad I.):

Es wurde frisch destillirtes Wasser unter einer Kohlensäure-Atmosphäre eine Stunde ausgekocht und erkalten gelassen, dann die obigen Versuche wiederholt.

1 Liter Wasser mit 10 CC. Eisenlösung und 25 CC. Salzsäure versetzt.

	a. luftfreies	b. lufthaltiges Wasser
	19,9 CC.	19,9 CC.
nach Zusatz weiterer 10CC.	16,6 „	16,3 „

Mit einer neuen Chamäleonlösung die letzten Versuche wiederholt:

	a.	b.
die ersten 10 CC. Eisenlösung .	9,5	10,0 CC.
„ zweiten 10 CC. „ .	8,3	8,2 „
„ dritten 10 „ „ .	8,3	

Es ist hiernach unzweifelhaft, dass die gasförmigen Bestandtheile des Wassers (N, O, CO_2) gar keinen Einfluss ausüben.

---

3. Versuchsreihe (ad II.):

Es wurde an Stelle der Salzsäure eine Schwefelsäure von 1,23 spec. Gewicht angewendet.

1 Liter Wasser + 15 CC. Schwefelsäure (bei 26° C.)

die ersten 10 CC. Eisenlösung erforderten 25,6 d. i.
nach Abzug von 0,9 = 24,7 CC.
die zweiten 10 CC. Eisenlösung . . . . . 24,8 „
die dritten 10 CC. „ . . . . . 24,9 „

1 Liter Wasser + 50 CC. Schwefelsäure (bei 26° C.)

10 CC. Eisenlösung erforderten 26,9 corrig. = 25,6 CC.
die zweiten 10 CC. Eisenlösung . . . . . = 25,1 „
die dritten 10 CC. „ . . . . . = 24,8 „

1 Liter Wasser + 50 CC. Schwefelsäure (bei 18° C.)

10 CC. Eisenlösung erforderten 26,3 corrig. = 25,4 CC.
die zweiten 10 CC. Eisenlösung . . . . . = 25,4 „
die dritten 10 CC. „ . . . . . = 24,8 „

Als nun bei Gegenwart von Salzsäure eine Titrirung vorgenommen wurde, ergab sich folgendes Resultat:

1 Liter Wasser + 25 CC. Salzsäure und 10 CC. Eisenlösung erforderten 29,1 corrig. . . . . 28,2 CC.
nach den zweiten 10 CC. . . . . 24,5 „

Die Vergleichung dieser Versuche führt zu folgenden Schlüssen:

Die Unregelmässigkeiten sind allein der Salzsäure zuzuschreiben, denn wenn diese durch Schwefelsäure ersetzt wird, treten die Schwankungen der verschiedenen Titrirungen ganz zurück. Wenn die Schwefelsäure in geringer Menge vorhanden, und die Flüssigkeit abgekühlt ist, so sind die Resultate ganz normal. Hohe Temperatur und starkes Vorwalten der Schwefelsäure gibt zu ähnlichen, aber viel geringeren Unregelmässigkeiten Veranlassung, wie bei der Salzsäure.

---

4. Versuchsreihe:

Es wurde hierbei ermittelt wie sich die Wirkung der Salzsäure bei der Titrirung zu der Verdünnung und Temperatur der Flüssigkeit verhielt.

a) Einfluss der Salzsäure ihrer Quantität nach.

1 Liter Wasser und 10 CC. Eisenlösung wurden versetzt

je mit	15 CC.	— 25 CC.	— 50 CC.	— 100 CC.
Es waren nöthig	12,3 „	— 13,0 „	— 13,6 „	— 13,9 „

Chamäleon.

b) Einfluss der Wassermenge.

25 CC. Salzsäure und 10 CC. Eisenlösung wurden eingebracht in a = 1 Liter und b in 2 Liter Wasser.

Die ersten 10 CC. Eisenlösung erforderten in

	a	b
	19,9 (corrig. 18,8)	21,5 (corrig. 19,0 CC.)
die zweiten 10 CC.	16,6	16,2 CC.
dritten „	—	16,5 „

c) Einfluss der Temperatur.

1 Liter Wasser mit 10 CC. Eisenlösung und 25 CC. Salzsäure versetzt erforderten in:

	a bei 28°	b bei 18° C.
	16,0 CC. corrig. 14,7 CC.	17,3 CC. corrig. 15,6 CC.
nach den zweiten 10 CC.	= 11,8 „	11,8 „
dritten „	= 11,4 „	11,3 „

Bei niederer Temperatur sind die Schwankungen demnach kleiner. Die Wassermenge übt keinen Einfluss aus, dagegen erzeugt die Salzsäure je nach ihrer Quantität bedeutende Unregelmässigkeiten. Die Art

und Weise wie die Säure einwirkt, kann auch nicht länger verkannt werden, denn es liegt nur die einzige Möglichkeit vor, dass Salzsäure und Uebermangansäure eine secundäre Nebenreaction ausüben, die ganz ungestört neben der Hauptreaction, dem Oxydiren des Eisenoxyduls mit Chamäleon, hergeht. Diese Nebenreaction war namentlich in den obigen Versuchen 4. a, wo die Wirkung der Salzsäure ihrer Quantität nach ermittelt wurde, sehr deutlich gekennzeichnet durch den intensiven Chlorgeruch, der bei dem Titriren auftrat.

Das Auftreten von Chlor ist wohl schon Jedem aufgefallen, der mit Chamäleon gearbeitet hat; dass aber diese Bildung von Chlor immer und unter allen Umständen stattfindet, wenn Eisen bei Gegenwart von Salzsäure mit Chamäleon titrirt wird, diess dürfte nicht so allgemein bekannt sein. Es würde diese Thatsache aber wenig Aufschluss über die obigen Schwankungen beim Titriren des Eisens bei Gegenwart von Salzsäure geben, da hierbei von einem gasförmigen Entweichen des Chlor's nicht die Rede sein kann, wenn wir nicht zugleich im Stande wären zu constatiren, dass Chlor in der Verdünnung gar nicht mehr auf das Eisenoxydul einzuwirken im Stande ist. Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Das Eisenchlorid reagirt nämlich auf die Guajactinctur erst nach längerm Zusammensein, während in allen Flüssigkeiten, die mit Chamäleon fertig titrirt worden, und aus denen der Ueberschuss des letzteren mit einigen Tropfen Eisenlösung weggenommen ist (wo also factisch Eisenoxydul im Ueberschuss vorhanden), die Guajactinctur sofort eine tiefe Blaufärbung hervorruft; eine Reaction die hier nur dem freien Chlor zugeschrieben werden kann.

Hieraus folgt auch, dass bei der Titrirung des Eisenoxyduls mit Chlorwasser dieselben Unregelmässigkeiten sich zeigen müssen, wie bei Chamäleon. Diess hat sich auch bestätigt. 1 Liter Wasser mit 20 CC. Salzsäure und 15 CC. Eisenlösung versetzt erforderte 17,0 CC. Chlorwasser und nach erneutem Zusatz von 15 CC. Eisenlösung nur 15,5 CC. Chlorwasser, bis zum Verschwinden der Tüpfelreaction mit Ferridcyankalium.

Demnach finden bei der Combination Eisenoxydul + Salzsäure zu Chamäleon zwei Processe neben einander statt.

$$1.\quad 10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$

$$2.\quad 5\,ClH + Mn_2O_7 = 5\,Cl + 2\,MnO + 5\,HO$$

und dieser letzte Process findet auch dann statt, wenn man alle möglichen Vorsichtsmaassregeln auf's Genaueste einhält. Als sogar die Salzsäure auf's äusserste vermindert und in einer abgekühlten, verdünnten Flüs igkeit sehr langsam titrirt wurde, traten die Differenzen noch sehr hervor.

5. Versuchsreihe.

	a 1 Lit. Wasser, 5 CC. Salzsäure und 10 CC. Eisenlösung.	b 1 Lit. Wasser, 25 CC. Schwefelsäure u. 10 CC. Eisenlösung.
	12,2 corrig. 11,5 CC.	10,8 corrig. 10,1 CC.
die zweiten 10 CC. Eisenlösung	10,3 „	10,0 „
„ dritten „ „	10,2 „	10,15 „

Die Titrirungen a und b differiren noch um 11 Proc. Als dieselben in der Concentration vorgenommen wurden, ergaben sich folgende Resultate:

a) 10 CC. Eisenlösung mit 10 CC. Schwefelsäure und 10 CC. Wasser
b) 10 „ „ „ 3 „ Salzsäure „ 10 „ „

a erforderte 10,1 CC. was mit den vorhergehenden Resultaten sehr genau stimmt.

b erforderte 10,35 CC. und die Differenz von 0,25 CC. (das ist 2,5 Proc.) machte sich hier durch einen intensiven Chlorgeruch bemerkbar. —

In welchem quantitativen Verhältniss die zwei Processe bei den Titrirungen nebeneinanderhergehen, diess hängt hauptsächlich von der Menge der freien Salzsäure ab, wie diess aus den frühern Versuchen ersichtlich geworden. Es tritt ein gewisses Gleichgewichtsverhältniss ein zwischen den Körpern FeO und Chlor und Salzsäure, derart, dass jede neue Chlormenge vom Eisenoxydul gebunden würde, jede neue Salzsäuremenge das Eisenoxydul gegen ferner entstehendes Chlor schützen würde; jede neue Eisenoxydulmenge aber Chlor in Beschlag nehmen würde.

Es zeigt sich hier wieder ein schlagender Beweis für die Richtigkeit der Grundsätze, welche der eine von uns (im Journ. pr. Ch. 78. 193) in Bezug auf die Oxydations- und Reductions-Analysen aufgestellt hat. Das Chlor als ein alkalipathisches Oxydations-Agens und das Eisenoxydul als ein acidipathisches Reductions-Agens können nicht normal auf einander einwirken.

Titrirt man daher Eisenoxydul in Salzsäure gelöst mit Chamäleon fertig, so ist soviel freies Chlor entstanden als den Verhältnissen entspricht, unter denen bei der Titrirung Salzsäure und Eisenoxydul standen; und titrirt man nun in derselben Flüssigkeit eine neue Menge Eisenoxydul, so wird man jetzt weit richtigere Resultate erhalten, weil nach Beendigung dieser zweiten Titrirung die Menge des freien Chlors annähernd die gleiche sein wird, und also für das Eisenoxydul die CC. Chamäleon das richtige Maass abgeben. Absolut genau ist diess natürlich auch nicht, da durch den Zusatz des Eisenoxyduls und des Chamä-

leons die Umstände der Titrirung in so fern verändert werden, als die freie Salzsäure vermindert worden ist.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Schwefelsäure zeigt nur dann Schwankungen, wenn die letztere stark vorwaltet: gegenüber den starken Schwankungen, die die Salzsäure veranlasst, sind diese Unregelmässigkeiten aber klein. Wird die Schwefelsäure in geringer Menge bei den Titrirungen angewandt, so wird die Methode normal.

Eine titrirte Oxalsäure enthielt in 10 CC. genau 0,212188 Grm. Säure (Aeq. 63) entsprechend 0,18861 Grm. Eisen. 10 CC. erforderten im Mittel 53,0 CC. Chamäleon.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon enthielt in 20 CC. = 0,02951 Grm. Eisen. Dieser Gehalt wurde nun mit Hülfe von Chamäleon gemessen. $^1/_2$ Liter Wasser mit 20 CC. Schwefelsäure (1,18 spec. Gew.) und 20 CC. Eisenlösung versetzt erforderte 8,7 und 8,7 CC. Der Abzug betrug 0,4 CC. — 20 CC. Eisenlösung entsprachen hiernach 8,3 CC. Chamäleon = 0,02953 anstatt 0,02951 Grm. Eisen.

Es ist hiernach unzweifelhaft, dass die Wechselwirkung zwischen Eisenoxydul und Uebermangansäure der Formel $Mn_2 O_7 + 10 FeO = 2 MnO + 5 Fe_2 O_3$ entspricht, und dass die Gegenwart von Salzsäure einzig und allein Unregelmässigkeiten bei der Margueritte'schen Methode erzeugt.

Die Margueritte'sche Methode ist zuverlässig, wenn das Eisen einzig als Sulfat gelöst ist, wenn wenig freie Schwefelsäure zugegen ist und wenn ein Abzug für die Rothfärbung der Flüssigkeit statt findet [1]).

---

[1]) Ich werde auf den Inhalt dieser Abhandlung im Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie (S. 361) zurückkommen. R. F.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen.

Von

R. Fresenius und C. Neubauer.

Die Veranlassung zu der folgenden Abhandlung gab eine gerichtliche Untersuchung, die uns am 11. April d. J. von herzoglichem Criminalgericht zu Wiesbaden übertragen wurde. Das Object dieser Untersuchung war der Magen und Darmcanal einer Frau, die von ihrem Manne mit Phosphor vergiftet sein sollte, ein Verdacht, der sich fast zur Gewissheit steigerte, da der Betreffende zugleich mit der letzten Mixtur Phosphorteig aus der Apotheke erhalten hatte, und es uns gelang, in dem kleinen Reste der uns gleichfalls zur Untersuchung übergebenen Mixtur noch Spuren von Phosphor mit Sicherheit zu entdecken. Am Halse dieser Mixturflasche sowie am Stopfen und in dessen Poren konnten wir sogar noch erhebliche Mengen eingetrockneten Phosphorteigs nachweisen. — Von dieser Mixtur sollte die Frau angeblich am 31. März einige Esslöffel voll bekommen haben, worauf sich bald bedenkliche Symptome einstellten, bis endlich in der Nacht vom 3. auf den 4. April, nachdem an den Tagen vorher grosse Massen von Flüssigkeiten genossen und massenhaftes Erbrechen vorangegangen war, der Tod erfolgte. Endlich nach 7 weiteren Tagen gelangte der fast leere Magen sowie der gleichfalls fast leere Darmcanal bereits in einem sehr hohen Grade von Fäulniss zu uns. Da wir unter diesen Umständen kaum erwarten konnten noch unoxydirten Phosphor zu finden, so hatten wir um so mehr

Veranlassung, bei der Untersuchung mit der äussersten Vorsicht zu Werke zu gehen; es gelang uns jedoch nicht weder in dem Magen und dessen Inhalt noch im Darmcanal Phosphor oder phosphorige Säure nachzuweisen, wohl aber gab uns diese langwierige und mühsame Untersuchung zu manchen Beobachtungen Gelegenheit, die wir im Folgenden mitzutheilen nicht unterlassen wollen. Wir benutzten bei dieser Untersuchung die Methode von Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, pag. 216), die Methode von Blondlot (Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. I., pag. 129) sowie das bekannte vortreffliche Verfahren von Mitscherlich (Journ. f. pr. Chem. Bd. 66, pap. 238).

1. Methode von Scherer mit Silberpapier.

Nach Scherer soll man bekanntlich die betreffenden Objecte mit so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet, in einen Kolben bringen, darauf mit Schwefelsäure schwach ansäuern und nun mit einem lose schliessenden Kork einen mit Silbersalpeterlösung befeuchteten Papierstreifen frei im Innern des Kolbens aufhängen. Selbst noch bei Spuren unoxydirten Phosphors wird entweder sogleich oder nach gelindem Erwärmen Schwärzung des Papiers eintreten, eine Reaction, die in der That so empfindlich und scharf ist, dass, wenn bei einer in der angegebenen Weise angestellten Probe nicht die geringste Spur einer Schwärzung des Silberpapiers erhalten wird, jede weitere Mühe unoxydirten Phosphor zu finden vergeblich sein möchte. Auf der anderen Seite aber beweist eine auch noch so starke Schwärzung des Papierstreifens keineswegs endgültig die Anwesenheit unoxydirten Phosphors, sondern kann bei faulen thierischen Stoffen zunächst auch von Schwefelwasserstoff verursacht sein. Scherer hat in seiner citirten Abhandlung diesen Fall vorgesehen und prüft daher vor der Silberreaction in derselben Weise mit Bleilösung, einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium, Antimonchlorid oder arseniger Säure auf Schwefelwasserstoff. In seiner ersten Abhandlung (a. a. O.) empfiehlt Scherer die alkalische Nitroprussidnatriumlösung sowie Bleizucker, während er in seinem Lehrbuch pag. 199 die Prüfung durch Bleilösung ganz umgeht. Nach unseren Versuchen ist und bleibt ein mit Bleilösung getränkter Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff, da es wie keins der anderen in kürzester Zeit durch Schwärzung die Anwesenheit desselben anzeigt. Hierbei ist aber nicht zu vergessen, dass in gewissen Fällen durch das bei Gegenwart von Phosphor im Innern des Kolbens sich bildende Ozon, Bleioxyd in Bleihyperoxyd

übergehen kann, wodurch eine Bräunung des Bleipapiers, die zu Täuschungen wohl Veranlassung geben könnte, erzeugt wird. Allein die Bildung von Bleihyperoxyd verlangt immer einige Zeit und wird bei Anwesenheit oxydabler organischer Stoffe wohl nie eintreten, daher man in den allermeisten Fällen die Bleilösung getrost zur Prüfung auf Schwefelwasserstoff benutzen kann. — Sollten aber die übrigen bei der Fäulniss auftretenden gasigen oder in gelinder Wärme flüchtigen Verwesungsstoffe, denen ein grosser Antheil an dem eigenthümlichen Fäulnissgeruch zukommt, nicht auch auf Silberlösung reducirend einwirken können? Es scheint uns diess in hohem Grade wahrscheinlich! Sollten sich bei den complicirten Umsetzungen, die organische Stoffe bei der Verwesung erleiden, nicht flüchtige Fettsäuren bilden können? unzweifelhaft, — und man kann sich leicht überzeugen, dass eine stark verdünnte Ameisensäure, genau nach Scherers Methode behandelt, nach gelindem Erwärmen in hohem Grade ein im Innern des Kolbens aufgehängtes Silberpapier schwärzt. Wie dem nun auch sein mag, Scherer räth immer an, ein geschwärztes Papier weiter zu prüfen und zwar auf Phosphorsäure. In seiner ersten Abhandlung (a. a. O.) lässt Scherer die erhaltenen geschwärzten Streifen von schwedischem Papier mit Chlor- oder Königswasser behandeln, das gebildete Chlorsilber abfiltriren, das Filtrat im Wasserbade verdunsten und den gebliebenen sauren Rückstand mit Magnesiamixtur oder Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure prüfen. Ist es gelungen, bei wirklicher Anwesenheit von Phosphor, grössere Mengen von Silberpapier zu schwärzen, so liefert das Auffinden der Phosphorsäure hier allerdings einen endgültigen Beweis, denn was auch die Schwärzung sein mag, Phosphorsilber oder metallisches Silber, immer wird nach diesem Verfahren der die Schwärzung bewirkt habende Phosphor in der Form von Phosphorsäure gefunden werden. Wir müssen aber hier auf eine höchst gefährliche Klippe aufmerksam machen, denn gewöhnliches oder nur oberflächlich ausgezogenes Filtrirpapier gab uns nach obigem Verfahren behandelt häufig ganz unzweideutige Phosphorsäurereactionen mit saurer Molybdänsäurelösung. — In seinem später erschienenen Lehrbuch pag. 198 verlässt jedoch Scherer die zuerst von ihm (a. a. O.) vorgeschlagene Behandlung des Papierstreifens mit Chlor- oder Königswasser, und räth einfach an, denselben, soweit er mit der Silberlösung bestrichen war, mit Wasser auszukochen, den Silberüberschuss mit Salzsäure zu entfernen und den nach dem Verdunsten gebliebenen Rückstand auf Phosphorsäure zu prüfen. Hierbei geht Scherer offenbar von der Ansicht aus, dass durch Einwirkung von Phosphordampf auf salpetersaures Silberoxyd nur metallisches Silber und

Phosphorsäure gebildet werden; allein diese Annahme ist nach unseren Versuchen nicht gerechtfertigt, denn wir haben uns nach den unten angeführten Belegen auf das bestimmteste überzeugt, dass der durch Phosphordampf aus Silberlösung gefällte, auf's gründlichste ausgewaschene Niederschlag nicht unbedeutende Mengen von Phosphorsilber enthält. Dieser gebundene Phosphor würde sich nach dem von Scherer zuletzt in seinem Lehrbuch pag. 198 angegebenen Verfahren der Entdeckung als Phosphorsäure entziehen, da er nach einfachem Auskochen mit Wasser, dem nur die bei der Reaction selbst aus dem Silbersalpeter ausgeschiedenen Spuren von Salpetersäure beigemischt sind, auf dem Papier zurückbleiben wird. — Nothwendig muss man also, um allen Phosphor als Phosphorsäure schliesslich zu bekommen, die ursprünglich von Scherer angegebene Behandlung mit Königswasser vornehmen, jedenfalls aber auch ein gleich grosses ausgewaschenes Stück schwedischen Filtrirpapiers in gleicher Weise zuvor auf Phosphorsäure prüfen, da man im anderen Falle bei so geringen Phosphorsäurespuren, wie sie hier nur in Betracht kommen, leicht die gröbsten Fehler begehen kann.

2. Methode von Blondlot-Dussard.

Die von Dussard entdeckte Grünfärbung der Wasserstoffflamme, welche Phosphor und dessen niedere Oxydationsstufen bewirken, wenn sie in den Entwickelungsapparat gebracht werden, ist in der That so characteristisch und so überaus empfindlich, dass man in gerichtlichen Fällen vielfachen Nutzen von dieser Reaction ziehen kann. Jeder der sich die Mühe gibt, die fragliche Reaction in der von Blondlot angegebenen Weise (Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I., pag. 129) auszuführen, wird sich von der Eleganz, Schärfe und Sicherheit derselben überzeugen. Blondlot hat sich zuerst mit der näheren Prüfung und Verwendung der Dussard'schen Reaction für gerichtliche Fälle beschäftigt, und seine erhaltenen Resultate sind a. a. O. niedergelegt. Blondlot hebt hauptsächlich hervor:

a) Das Wasserstoffgas muss aus einer von Aussen abgekühlten Platinaspitze brennen.
b) Die Reaction ist am schärfsten im Dunkeln oder in zerstreutem Lichte.
c) Organische Stoffe, Alkohol, Aether etc., namentlich der complicirt zusammengesetzte Inhalt des Verdauungscanals verhindern die Reaction gänzlich.

Bei Gegenwart von organischen Stoffen bringt Blondlot daher die auf Phosphor zu untersuchenden Massen mit chemisch reinem Zink [1]) und Schwefelsäure in einen Wasserstoffapparat, der des Schäumens wegen ziemlich gross genommen werden muss, und leitet das sich entwickelnde Gas in eine neutrale Lösung von Silbersalpeter. Der sich ausscheidende Niederschlag gibt alsdann bei Anwesenheit von Phosphor, in einem zweiten Wasserstoffapparat geprüft, auch selbst bei Spuren noch die schönste Reaction. Es muss sich also hierbei durch das Einleiten von Phosphorwasserstoff in Silberlösung ein phosphorhaltiges Silber niederschlagen, eine Thatsache, die den Angaben von H. Rose (Traité complet de chimie analytique, 1859. I. 516) widerspricht, da nach Letzterem der entstehende Niederschlag nur aus fein zertheiltem Silber bestehen soll. Aehnliche Zweifel bestehen über den Niederschlag, der durch Phosphordampf aus Silberlösung niedergeschlagen wird, und es schien uns daher zuerst von Wichtigkeit, die Natur dieser Niederschläge zu erforschen.

In einen Kolben brachten wir Phosphor mit einer hinreichenden Menge Wasser und verbanden denselben mit zwei U-förmigen Röhren, wovon die eine Wasser, die zweite hintere eine neutrale Lösung von Silbersalpeter enthielt. Nachdem darauf der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, wurde unter perpetuirlichem Durchleiten von Kohlensäure durch die Flüssigkeit des Kolbens dieser allmählich auf 60 bis 70° C. erhitzt. In dem ersten, das Wasser enthaltenden, U-förmigen Rohre setzte sich bald Phosphor ab, und die mit Phosphordampf immer noch stark beladene Kohlensäure bewirkte in dem zweiten, die Silberlösung enthaltenden Rohr einen starken schwarzen Niederschlag. Nachdem sich eine genügende Menge des letzteren gebildet hatte, wurde derselbe auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Wasser darauf mit Alkohol gewaschen und endlich mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff längere Zeit in einem Kölbchen unter starkem Durchschütteln behandelt, um etwaigen mechanisch beigemischten Phosphor zu entfernen. Nach dem Verdunsten liess jedoch der Schwefelkohlenstoff keinen phosphorhaltigen Rückstand, wie es bei einem anderen Versuche der Fall war, wobei die mit Phosphordampf beladene Kohlensäure nicht wie bei letzterem zuvor durch Wasser geleitet wurde. Der vom Schwefelkohlenstoff wieder befreite Niederschlag wurde darauf mit reiner rau-

[1]) Das zu diesem Zweck dienende Zink muss natürlich Wasserstoff liefern, welcher, aus einer PlatinSpitze brennend, eine absolut farblose Flamme gibt, was das Zink des Handels oft nicht thut, daher ein Vorversuch die Brauchbarkeit desselben constatiren muss.

chender Salpetersäure oxydirt und das Silber mit Salzsäure gefällt. Es wurden 0,2255 Grm. Ag Cl erhalten, entsprechend 0,16975 Grm. Silber. Aus dem vom Chlorsilber erhaltenen Filtrat wurde die Phosphorsäure nach bekannter Methode mit Magnesiamixtur gefällt und 0,0338 Grm. $2\,MgO,\ PO^5$, entsprechend 0,00944 Grm. Phosphor, erhalten. Es ergibt sich hieraus mit aller Sicherheit, dass durch Phosphordampf aus Silberlösung ein phosphorhaltiger Niederschlag gefällt wird. Ohne hier die Frage zur Entscheidung bringen zu wollen, ob der Niederschlag alles Silber in Verbindung mit Phosphor enthält, oder — wie es am wahrscheinlichsten — ein Gemenge von Phosphorsilber und Silber darstellt, bemerken wir nur, dass in unserem Falle der Niederschlag auf 5 Aeq. Ag etwa 1 Aeq. P enthielt.

		berechnet	gefunden
Ag.	5 Aeq.	94,57	94,73
P .	1 Aeq.	5,43	5,27

In einem Wasserstoffapparat geprüft, ergab denn auch eine sehr geringe Menge dieses Niederschlags die schönste Grünfärbung der Flamme.

Die von dem ursprünglichen Phosphorsilber abfiltrirte silberhaltige Flüssigkeit wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und in dem Filtrat ebenfalls die Phosphorsäure bestimmt. Wir erhielten 0,0184 Grm. $2\,MgO,\ PO^5$, entsprechend 0,00514 Grm. Phosphor, während der Phosphorgehalt des Niederschlags 0,00944 Grm., also fast zweimal so viel betrug.

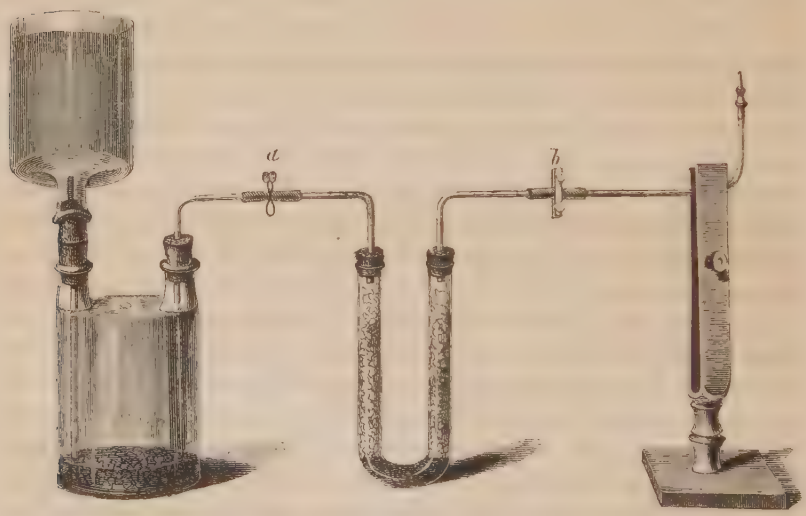
Bei der Einwirkung von Phosphordampf auf Silberlösung gingen also fast $^2/_3$ des Phosphors mit dem Silber in Verbindung, während nur $^1/_3$ oxydirt als Phosphorsäure in der Flüssigkeit sich fand. Will man demnach bei der Scherer'schen Methode die auf dem Silberpapier erzeugte Schwärzung auf Phosphor prüfen, so ist es jedenfalls nöthig, den Papierstreifen, wie es Scherer zuerst angab, mit Königswasser auszuziehen, um allen Phosphor als Phosphorsäure zu gewinnen und nicht, wie derselbe es später in seinem Lehrbuch vorschreibt, bloss mit Wasser auszukochen, da in letzterem Falle die grössere Hälfte dieser immer nur sehr geringen Phosphorspuren sich der Auffindung entziehen muss. — Um nun auch den durch Phosphorwasserstoff in Silberlösung erzeugten Niederschlag näher kennen zu lernen, brachten wir phosphorige Säure in einen Wasserstoffapparat und leiteten das entbundene Gas ebenfalls durch eine neutrale Silberlösung. Der nach kurzer Zeit entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und darauf in einen, eine absolut farblose Flamme geben-

den Wasserstoffapparat gebracht. Die schönste, lange Zeit anhaltende Grünfärbung überzeugte uns auch hier von der Anwesenheit des Phosphors in dem Niederschlage.

In der That der durch Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff aus neutraler Silberlösung gefällte Niederschlag ist vortrefflich geeignet, wie auch schon Blondlot angibt, um im Wasserstoffapparat, selbst in sehr kleinen Mengen, lange Zeit hindurch die schönste Phosphorreaction, einen inneren grünen Flammenkegel und eine intensive smaragdgrüne Farbe beim Abkühlen der Flamme mit einer Porzellanfläche, zu geben —

Zu allen diesen Versuchen benutzten wir den in Fig. 34 abgebildeten Apparat. Die Spitze war eine einem Löthrohr entnommene Pla-

Fig. 34.



tinaspitze, die durch eine kleine, angefeuchtete, mit Lack befestigte Papierrolle von Aussen abgekühlt wurde. Der Apparat wird zunächst mit Wasserstoff gefüllt, darauf a und der mit einer Schraube versehene Quetschhahn b geschlossen, und das sich nun entwickelnde Gas gesammelt. Man prüft jetzt zuerst die Reinheit von Zink und Schwefelsäure, indem man a ganz und b genügend öffnet und das Gas anzündet; es muss eine vollständig farblose, auch beim Abkühlen mit einer reinen Porzellanfläche nicht grün schimmernde Flamme geben. Nachdem die Flüssigkeit aus dem oberen Gefäss wieder ganz heruntergelaufen ist, giesst man die auf Phosphor

oder phosphorige Säure zu prüfende Flüssigkeit oder den in Wasser suspendirten auf Phosphor zu prüfenden Silberniederschlag in das obere Gefäss spült dieses, sobald alle Flüssigkeit in den Apparat gelangt ist, mit etwas Wasser nach und schliesst a. Hat sich der Apparat wieder mit Wasserstoff gefüllt, so öffnet man den Quetschhahn und zündet an. In wenigen Augenblicken wird, sobald Phosphor vorhanden und nachdem zuerst das in dem U-förmigen Rohr etc. enthaltene reine Wasserstoffgas verbrannt ist, die Reaction eintreten. Im Inneren der Flamme, wie eine gerade Linie über der Ausströmungsöffnung, zeigt sich eine prachtvolle Grünfärbung, die, wenn man die Flamme mit einer reinen Porzellanfläche niederdrückt, ein schönes smaragdgrünes Leuchten verbreitet. Die Reaction tritt bei unglaublich kleinen Mengen von Phosphor oder Phosphorsilber ein und kann in dem abgebildeten Apparat lange und bei einiger Vorsicht ohne jeden Verlust an Gas beobachtet werden. — Das U-förmige Rohr enthält mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstückchen zur Zurückhaltung etwaigen Schwefelwasserstoffs, welcher nach Blondlot und Dussard die Grünfärbung der Phosphorflamme beeinträchtigt.

Bevor wir jedoch von der angegebenen Dussard'schen Reaction Gebrauch machten, war eine andere höchst wichtige Vorfrage zu erledigen: können sich bei der Fäulniss thierischer Stoffe nicht Spuren von Phosphorwasserstoff bilden? Ist dieses der Fall, so wäre natürlich die Methode im höchsten Grade unsicher. Wir wählten zur Beantwortung dieser Frage faules Blut, dem wir vor der Fäulniss noch phosphorsaure Ammon-Magnesia in ziemlicher Menge zusetzten. 1 Pfund dieses faulen stinkenden Blutes wurde in einem Kolben mit Wasser hinlänglich verdünnt. Die eine Durchbohrung des Stopfens führte ein Rohr, durch welches ein Strom von Kohlensäure geleitet wurde, bis fast auf den Boden des Kolbens, während die andere Durchbohrung den Kolben mit einem U-förmigen Rohr mit Silberlösung verband. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, wurde der Kolben allmählich auf 60 –70° erhitzt und mehrere Stunden unter perpetuirlichem Durchleiten der Kohlensäure auf dieser Temperatur erhalten. Es hatte sich nach und nach ein sehr starker schwarzer Niederschlag gebildet, der nach gründlichem Auswaschen auch nicht die leiseste Spur einer Phosphorreaction gab, als er in dem oben beschriebenen Apparat geprüft wurde. Derselbe Versuch wurde mit anderem faulen Blut zu verschiedenen Zeiten wiederholt, allein niemals gelang es, die leiseste Spur einer Grünfärbung, einer Phosphorreaction zu bekommen. Zu weiteren Versuchen diente ein fauler Menschenmagen, so wie ein Theil des zerschnittenen sehr faulen

Darmcanals, allein auch hierbei wurde keine Spur einer Phosphorreaction erhalten.

Nach dem von Blondlot angegebenen Verfahren sollen die organischen Stoffe mit Zink und Schwefelsäure behandelt, und das sich entwickelnde Gas in Silberlösung geleitet werden. Will man aber den nach der Untersuchung auf Phosphor gebliebenen Rückstand noch weiter auf Metallgifte prüfen, so ist das Zink störend und wird gerne vermieden. Wir versuchten daher auf einem anderen Wege die Abscheidung des unoxydirten Phosphors und gelangten zu vollständig befriedigenden Resultaten.

150 Grm. Wasser und 50 Grm. sehr faules Blut, welches für sich allein geprüft keine Spur einer Phosphorreaction gab, wurden mit 1 Milligramm Phosphor, gelöst in 1 Grm. Oel, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure genau ebenso im Kohlensäurestrom behandelt, wie es oben bei der Prüfung des faulen Bluts allein angegeben ist, und das entweichende Gas durch ein U-förmiges Rohr mit neutraler Silberlösung geleitet. Nach 3 Stunden hatte sich in dem U-förmigen Rohre ein starker Niederschlag gebildet, der gesammelt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und in den oben abgebildeten, gehörig vorgerichteten Apparat gebracht wurde. — Die ersten 400 CC. Wasserstoffgas gaben eine ganz intensive Phosphorreaction, der innere grüne Kegel trat in aller Schönheit und Schärfe hervor, und beim Niederdrücken der Flamme durch eine Porzellanfläche zeigte sich ein intensiver smaragdgrüner Schimmer. Weitere 400 CC. gaben ebenfalls noch eine deutliche, aber doch schwächere Reaction, während bei den dritten 400 CC. die Reaction wohl eben noch sichtbar, aber doch nicht mehr entscheidend genug war. Dieser Versuch zeigt uns, dass nach diesem Verfahren in einem Gemisch von faulen thierischen Stoffen bei einer 200000fachen Verdünnung neben vielem Schwefelwasserstoff und anderen Verwesungsproducten 1 Milligrm. Phosphor noch mit aller Sicherheit und Schärfe entdeckt werden kann. — Mit gleichem Resultat und bei gleicher Verdünnung wurde der Versuch verschiedentlich wiederholt, und wir sind überzeugt, dass bei noch grösserer Verdünnung der phosphorhaltigen Massen die Reaction immer noch characteristisch genug eintreten wird. Man hat alsdann nur den abgebildeten Apparat in kleineren Dimensionen auszuführen, so dass er höchstens 100—150 CC. Gas fasst.

3. Methode von Mitscherlich.

Nach dieser vortrefflichen Methode unterwirft man bekanntlich die auf Phosphor zu prüfenden Massen nach dem Ansäuern mit Schwefel-

säure der Destillation im Dunklen und beobachtet bei Gegenwart von Phosphor das überaus charakteristische und selbst bei Spuren lange anhaltende Phosphorleuchten. In dem Destillat finden sich ferner bei nicht zu geringem Phosphorgehalt der zu untersuchenden Massen, Phosphorkügelchen, die theils zur weiteren Prüfung dienen, theils dem Gericht als Corpus delicti beigegeben werden können; ausserdem aber enthält das Destillat auch phosphorige Säure, entstanden durch theilweise Oxydation des überdestillirten Phosphors. Wie Mitscherlich selbst angibt (Journ. f. pr. Chem. Bd. 66, pag. 238), verhindern Aether, Alkohol, Terpentinöl und nach Scherer (dessen Lehrbuch, pag. 186) auch Kreosot, Schwefelwasserstoff etc. das Leuchten und damit, bei Spuren von Phosphor, das einzige Charakteristische dieser sonst so schönen Methode. Ferner will Lipowitz (Poggend. Annal. Bd. 108, pag. 625) gefunden haben, dass bei stark in Verwesung und Fäulniss übergegangenen thierischen Weichtheilen, denen Phosphorpartikelchen beigemengt waren, zuweilen das Leuchten des Dampfes im abgekühlten Rohr nicht eintrat. Unter diesen Verhältnissen liegt also die Möglichkeit, Spuren von Phosphor zu übersehen, vor, wenn man sich einfach auf das Leuchten im Dunklen beschränkt, ohne eine weitere Reaction zu Hülfe zu nehmen. Die Prüfung des Destillats auf phosphorige Säure mit salpetersaurem Silberoxyd, ebenso die Prüfung desselben auf Phosphorsäure, verwirft Mitscherlich aber selbst, da bei faulen thierischen Substanzen das Destillat unter allen Umständen durch Silbersalpeter schwarz gefällt wird, und Spuren von Phosphorsäure nur zu leicht durch Ueberspritzen in dasselbe gelangen können. Zweckmässig combinirt man aber das Mitscherlich'sche Verfahren mit der Dussard'schen Reaction wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

160 Grm. Wasser, 40 Grm. faules, stark stinkendes, schwefelwasserstoffhaltiges Blut und 1 Milligrm. Phosphor, in 1 Grm. Oel gelöst, wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation im Dunklen unterworfen. Sobald das Gemisch in's Sieden gekommen war, trat das charakteristische Phosphorleuchten ein und dauerte ununterbrochen $^1/_2$ Stunde, dann setzte es aus und trat nur von Zeit zu Zeit wieder auf. Das Destillat war schwach milchig trübe, es leuchtete im Dunklen nicht, wenigstens war die Erscheinung in keiner Weise über allen Zweifel erhaben, aber in den oben abgebildeten Wasserstoffapparat gebracht, trat die Phosphorreaction in kurzer Zeit mit grosser Schärfe und Sicherheit ein. — 800 CC. Gas gaben eine ganz intensive Reaction, weitere 400 CC. eine deutliche, aber doch schon schwache, während bei den nun folgenden 400 CC. Gas die Reaction kaum noch sichtbar und nicht

mehr entscheidend war. — Bei diesem Versuch befand sich 1 Milligrm. Phosphor in 200000facher Verdünnung, und welches Resultat? Ein halbstündiges, ununterbrochenes Leuchten, eine intensive Reaction im Wasserstoffapparat! Es hatten die faulen thierischen Stoffe das Leuchten in keiner Weise beeinträchtigt.

Wir haben einen gleichen Versuch mit einem Stück eines faulen Menschendarms gemacht und auch hierbei ein glänzendes Resultat erhalten. — Nichtsdestoweniger mögen aber doch, wie Lipowitz angibt, Fälle vorkommen können, in welchen das Leuchten verhindert wird; in solchen wird alsdann die Prüfung des Destillats im Wasserstoffapparat eine vortreffliche Vervollständigung der Untersuchung sein, und bald jeder Zweifel über die An- oder Abwesenheit von Phosphor beseitigt werden.

4. Scherer's Modification des Mitscherlich'schen Verfahrens.

Um mit dem qualitativen Nachweis des Phosphors zugleich eine quantitative Bestimmung zu verbinden, modificirt Scherer das Mitscherlich'sche Verfahren in der Weise, dass er vor der Destillation den ganzen Apparat mit Kohlensäure füllt, und so ein theilweises Verbrennen des Phosphors verhindert. Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten, in einem Kolben befindlichen, auf Phosphor zu untersuchenden Masse wirft Scherer einige Stückchen Kalkspath und lässt die Destillationsröhre des Kühlapparates in einem Kölbchen unter Wasser münden. Scherer sagt nun (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, pag. 216): «Der Nutzen dieses Verfahrens ist klar. Man erhält zwar nicht, wie ohne Kohlensäure, leuchtende Dämpfe in dem Destillirrohr, dafür aber den vorhandenen Phosphor vollständiger und nur zu einem geringen Theil in phosphorige Säure verwandelt, in dem vorgeschlagenen Wasser. Dieses Wasser leuchtet bei gelindem Bewegen in einem dunklen Raume stark und enthält bei nicht zu unbedeutenden Mengen vorhanden gewesenen Phosphors zahlreiche kleine Kügelchen von Phosphor, die durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zusammengeschmolzen werden können.» Allein dieses Leuchten im Destillirrohr ist eine überaus charakteristische Erscheinung und für die Anwesenheit auch der kleinsten Phosphorspuren so scharf beweisend, dass wir dasselbe ungern entbehren möchten. Das Leuchten des Destillats, welches bei irgend erheblichen Phosphormengen scharf und schön eintritt, ist aber bei kleinen Mengen, bei Spuren von Phosphor, lange nicht so leicht und so sicher zu beobachten, als wenn es auf einen kleinen Raum concentrirt im Kühlrohr erscheint; ja wir haben gefunden, dass es im Destillat sehr zweifelhaft war, während es

bei gleichen Phosphormengen und gleicher Verdünnung im Kühlrohr ohne Kohlensäure eine volle halbe Stunde lang auf's Schönste beobachtet werden konnte. —

Zur Prüfung dieser von Scherer angegebenen Modification wurden 160 Grm. Wasser, 40 Grm. faules, stinkendes Blut und 1 Milligrm. Phosphor, in 1 Grm. Oel gelöst, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Prüfung unterworfen. Die Masse befand sich in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden war. Das Abflussrohr des letzteren tauchte in das in einem Kölbchen vorgeschlagene Wasser unter. Der ganze Apparat wurde durch einen Gasstrom mit Kohlensäure gefüllt und dieser während der ganzen Operation gelinde unterhalten. — Es wurden 40 CC. Flüssigkeit abdestillirt.

Sobald aus dem Kölbchen, in welchem sich das Destillat befand, durch einen Luftstrom die Kohlensäure entfernt war, wurden in demselben weisse Dämpfe sichtbar, allein ein Phosphorgeruch konnte mit Sicherheit neben den stinkenden flüchtigen Fäulnissproducten nicht wahrgenommen werden, noch viel weniger liessen sich in dem Destillat Phosphorkügelchen erkennen. In einen absolut dunklen Raum gebracht, war das Leuchten des Destillats beim Schütteln mehr als zweifelhaft; einige der Umstehenden wollten ein leichtes momentanes Aufblitzen bemerken, andere wieder durchaus nicht, so dass in einem fraglichen Falle das hier in 200000facher Verdünnung der Untersuchung unterworfene Milligramm Phosphor mit positiver Sicherheit durch das Leuchten des Destillats nicht hätte gefunden werden können. In unseren oben abgebildeten Wasserstoffapparat gebracht, ergab aber das Destillat sofort die schönste und intensivste Phosphorreaction, und zwar war bei 800 CC. Gas die Grünfärbung intensiv, und auch weitere 800 CC. gaben immer noch eine ziemlich deutliche Reaction. In gleicher Verdünnung mit denselben Materialien wurde der Versuch zweimal mit absolut demselben Resultat wiederholt. Das Leuchten des Destillats war jedesmal mehr als zweifelhaft, während die Grünfärbung der Wasserstoffflamme jeden Zweifel über die Anwesenheit des Phosphors im Destillat beseitigte. Combinirt man demnach, wie wir es gethan, die Scherer'sche Modification des Mitscherlich'schen Verfahrens mit der Dussard'schen Reaction, so lassen sich noch Spuren von Phosphor in 200000facher Verdünnung nachweisen. Bleibt nach Beendigung der Destillation im Kohlensäurestrom das charakteristische Leuchten des Destillats aus, oder bleiben, wie in den von uns ausgeführten Versuchen, über ein eingetretenes oder ausgebliebenes Leuchten Zweifel, so wird die Prüfung des Destillats im Wasserstoffapparat die Zweifel bald beseitigen und

zwar auch dann noch, wenn wie in unserem Falle das Destillat mit stinkenden flüchtigen Fäulnissproducten stark beladen ist.

Ist nach vollendeter Destillation die Menge des vorhandenen Phosphors so gering, dass Phosphorkügelchen im Destillat nicht mehr erhalten werden, ja bleibt auch das Leuchten aus, oder ist es zweifelhaft, so schlägt Scherer zur weiteren Prüfung vor, das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd zu prüfen. Scherer sagt: «Auch gibt das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft die bekannte schwärzliche Reduction von Silber oder Phosphorsilber, wodurch gleichfalls die Diagnose gesichert ist» (a. a. O. p. 216). — Allein diese Reaction scheint uns als beweisende von sehr zweifelhaftem, geringem Werth, denn erstens muss man die absolute Sicherheit haben, dass alle und jede Spur von Schwefelwasserstoff ausgeschlossen ist, was, wenn man es mit nicht mehr frischen, sondern faulen verwesenden thierischen Stoffen zu thun hat, in den seltensten Fällen, um nicht zu sagen niemals, der Fall sein möchte; ferner hat schon Mitscherlich gezeigt (Journ. f. pr. Chem. Bd. 66, pag. 241), dass geringe Mengen von Staub, der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit zugesetzt, ein Destillat lieferten, welches eine schwache Silberreduction gab. Dieselbe aber stärkere Reduction bekam Mitscherlich, wie auch wir zu verschiedenen Malen, bei der Destillation eines kleinen Stücks eines faulen Menschenmagens mit Wasser, so dass auch Mitscherlich zu dem Ausspruch kommt, «bei forensischen Untersuchungen ist auf diese Reduction gar kein Werth zu legen» (a. a. O. p. 242), ein Ausspruch, dem wir uns unbedingt anschliessen. — Ebenso misslich ist es, einen geringen Gehalt des Destillats an Phosphorsäure als beweisend für die Anwesenheit unoxydirten Phosphors gelten zu lassen, da ja überaus leicht durch Hinüberspritzen Spuren dieser Säure in dasselbe gelangen können.

Zeigt daher das bei der Destillation im Kohlensäurestrom erhaltene Destillat kein unzweifelhaftes Leuchten, und hat sich Phosphor in Substanz nicht abscheiden lassen, so ist sicherlich die Prüfung der Flüssigkeit im Wasserstoffapparat das einfachste und sicherste Mittel, um noch die letzten Phosphorspuren zu finden, die hier, bei richtig angestelltem und mit Sorgfalt durchgeführtem Versuch, noch die schönste Grünfärbung des inneren Flammenkegels und ein schön smaragdgrünes Schimmern beim Niederdrücken der Flamme durch eine Porzellanfläche bewirken werden.

Nach dem Vorhergehenden glauben wir nun für die Untersuchung auf Phosphor in gerichtlichen Fällen folgendes combinirte Verfahren als sicher zum Ziele führend empfehlen zu können.

1. Von den auf Phosphor zu untersuchenden Massen: Speisen, Magen, Darminhalt etc., bringt man, nachdem man ihren Geruch und ihre Reaction geprüft, auch untersucht hat, ob sie im Dunkeln beim Umschütteln, Umrühren oder gelinden Reiben nicht etwa leuchten, einen kleinen Theil mit so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze einen dünnflüssigen Brei bildet, in einen Kolben, säuert mit Schwefelsäure an und hängt mittelst eines Korks ein Stückchen mit neutraler Silberlösung befeuchtetes Papier frei im Innern des Kolbens auf. Tritt auch nach längerem Erwärmen auf 30—40° C. keine Schwärzung des befeuchteten Papiers ein, so wird alle weitere Mühe, unoxydirten Phosphor zu finden, wohl vergeblich sein. Im anderen Falle aber kann eine eingetretene Schwärzung sowohl von Phosphor als von Schwefelwasserstoff etc. verursacht sein. Durch ein Stückchen mit Bleizuckerlösung befeuchtetes Papier überzeugt man sich daher von der An- oder Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs; bleibt letzteres ungeschwärzt, so ist die Anwesenheit unoxydirten Phosphors um so wahrscheinlicher. (Scherer Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, pag. 216.)

2. Nach diesem gleichsam nur als Vorprobe dienenden Versuch bringt man einen Theil der verdächtigen Massen nach hinlänglichem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure in einen Destillirkolben, verbindet denselben mit einem Kühlrohr von Glas und führt die bekannte, von Mitscherlich angegebene Destillation im Dunklen aus. (Fresenius qualitative Analyse, 11. Aufl. S. 341, — Journ. f. pr. Chem. Bd. 66, pag. 238.) — Zeigt sich hierbei das bekannte, prächtige Phosphorleuchten, so ist damit die Anwesenheit unoxydirten Phosphors schon über allen Zweifel erhaben. Man unterhält die Destillation 1—1 ½ Stunden und hat nun ein Destillat, in welchem, bei irgend nennenswerthem Phosphorgehalt der zu untersuchenden Massen, Phosphorkügelchen sich finden werden, die gesammelt, theils weiter geprüft, theils aber dem Gericht, unter Wasser in ein Röhrchen eingeschmolzen, übergeben werden. Die von dem verdichteten Phosphor abgegossene Flüssigkeit leuchtet ebenfalls im Dunklen. Findet sich in der Vorlage kein verdichteter Phosphor, so bringt man das Destillat in den oben abgebildeten, mit reinen geprüften Materialien beschickten Wasserstoffentwickelungsapparat und untersucht, ob die charakteristische Grünfärbung eintritt. War das Leuchten bei der Destillation schon beobachtet worden, so dient die eintretende Flammenfärbung zur Bestätigung, war dagegen das Leuch-

ten nicht beobachtet worden, so lässt diese Prüfung etwa anwesende Phosphorspuren doch noch entdecken.

3. Sind aber dem Object Stoffe beigemischt, die das Leuchten des Phosphors beeinträchtigen oder aufheben, so fehlt dieser Methode jedenfalls ein grosser Theil ihrer Beweiskraft, ja namentlich dann gänzlich, wenn die Phosphormengen so gering sind, dass sich keine Phosphorkügelchen im Destillat finden, dieses auch nicht leuchtet, und endlich auch die Dussard'sche Reaction ausbleibt, wie es der Fall sein kann, wenn etwaige Phosphorspuren während der langen Destillation eine vollständige Oxydation erlitten haben. In einem solchen Falle wird das folgende Verfahren unter Umständen noch zum Ziele führen können. — Die zu untersuchenden Massen bringt man mit hinlänglichem Wasser in einen Kolben, säuert mit Schwefelsäure an und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork. Eine Oeffnung desselben enthält ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Gasleitungsrohr, durch welches während der ganzen Operation ein, durch einen mit Schrauben versehenen Quetschhahn regulirbarer, Kohlensäurestrom geleitet wird; durch die zweite Durchbohrung des Stopfens verbindet man den Kolben mit einem U-förmigen Rohr, welches eine Lösung von reinem neutralem Silbersalpeter enthält. Nachdem darauf der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, verlangsamt man den Kohlensäurestrom in der Weise, dass von 2 zu 3 Secunden eine Blase durch das U-förmige Rohr geht und erhitzt darauf den Kolben während $1\frac{1}{2}$—2 Stunden auf 60—70° C. auf dem Wasserbade oder auf einer Eisenplatte. Bildet sich in der Silberlösung ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser aus und spritzt ihn mit der Spritzflasche in ein kleines Becherglas. Nachdem darauf der oben abgebildete Wasserstoffapparat hergerichtet, und man sich von der vollständigen Farblosigkeit der Flamme überzeugt hat, giesst man den in Wasser suspendirten Niederschlag in den Apparat und verschliesst, sobald sich die Flüssigkeit in das Entwickelungsgefäss gezogen hat, sogleich den Quetschhahn. Haben sich je nach der Menge des Silberniederschlags 100 bis 150 CC. Gas angesammelt, so öffnet man den Hahn, zündet an und beobachtet jetzt, ob sich im Innern der Flamme die schöne grüne Linie bildet, die beim Niederdrücken der Flamme mit einer Porzellanplatte ein smaragdgrünes Leuchten zeigt.

4. Hat man sich auf diese Weise von der Anwesenheit unoxydirten Phosphors überzeugt, und liess die Stärke der eingetretenen Reaction irgend nennenswerthe Mengen vermuthen, so handelt es sich nun um eine möglichst genaue quantitative Bestimmung, wozu die oben angeführte

Modification des Mitscherlich'schen Verfahrens von Scherer vortrefflich geeignet ist. — Mit dem Destillirkolben, durch welchen man während der ganzen Operation einen regulirbaren Kohlensäurestrom leitet, verbindet man ein gläsernes Kühlrohr und mit diesem einen tubulirten Kolben, der 1 Zoll hoch mit Wasser gefüllt ist, worin das Destillirrohr untertaucht. Durch ein zweimal knieförmig gebogenes Rohr setzt man den Kolben mit einem U-förmigen, neutrale Silberlösung enthaltenden Rohr in Verbindung. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, beginnt man, indem man den Kohlensäurestrom schwach unterhält, die Destillation, die man 2—2 $^1/_2$ Stunden lang fortsetzt. Der grösste Theil des vorhandenen Phosphors wird sich bei irgend nennenswerthen Mengen in dem Kolben zu Kügelchen etc. verdichten, während die mit der Kohlensäure fortgehenden Phosphordämpfe in dem U-förmigen Rohr von der Silberlösung zurückgehalten werden. Bei dieser Operation ist es nun wohl möglich, dass etwas von dem Kolbeninhalt mechanisch mitgerissen wird, und so Spuren von Phosphorsäure in das Destillat gelangen können. Finden sich aber so grosse Phosphormengen, dass derselbe sich in der Vorlage zu Kügelchen verdichtet, so sind solche mechanisch mitgerissene Phosphorsäurespuren natürlich ohne Belang. Im anderen Falle aber, wenn sich kein Phosphor in der Vorlage verdichtet hat, kann doch der grösste Theil des vorhandenen Phosphors als Phosphordampf von der Flüssigkeit zurückgehalten werden, und um daher möglichst sicher zu gehen, erhitzt man in diesem Falle, nachdem die Destillation unterbrochen, der Kohlensäurestrom aber unterhalten bleibt, den Inhalt der Vorlage fast zum Sieden und treibt dadurch allen Phosphordampf in das U-förmige, die Silberlösung enthaltende Rohr. Mechanisch mitgerissene Phosphorsäure bleibt alsdann in dem Wasser der Vorlage zurück.

Hat man Phosphor in fester Form erhalten, so vereinigt man den Inhalt der U-förmigen Röhre mit dem der Vorlage, erwärmt gelinde, oxydirt mit Königswasser, filtrirt das Chlorsilber ab und bestimmt mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure, die auf Phosphor berechnet wird. Lassen sich jedoch die Phosphorkügelchen leicht sammeln, so kann man dieselben auch geradezu wägen und die aus der Phosphorsäure berechnete Phosphormenge hinzuaddiren. Haben sich aber keine Phosphorkügelchen gefunden, so ist es wie gesagt sicherer das Destillat durch Erhitzen im Kohlensäurestrom vom absorbirten Phosphordampf zu befreien, letzteren in die Silberlösung zu leiten, nur den Inhalt des U-förmigen Rohres mit Königswasser zu oxydiren, das Chlorsilber abzufiltriren und im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesia zu bestimmen.

5. Liegen endlich stark in Verwesung übergegangene Massen vor, oder waren dieselben längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so ist es möglich, dass etwa vorhanden gewesener Phosphor sich oxydirt hat und in phosphorige Säure oder gar Phosphorsäure übergegangen ist. Ist die Oxydation bis zur Phosphorsäure vorgeschritten, so hört in der Regel alle Möglichkeit eine Phosphorvergiftung nachzuweisen auf, sollte sich aber noch phosphorige Säure finden, so wird dadurch die Diagnose immer noch gesichert. Zur Auffindung etwaiger phosphoriger Säure benutzt man die Rückstände derjenigen Massen, die nach 1, 2 und 3 bereits vergeblich auf unoxydirten Phosphor geprüft sind. In das Gefäss, worin sie sich befinden, welches jedoch des starken Schäumens wegen hinlänglich gross sein muss, gibt man verdünnte Schwefelsäure und reines zuvor geprüftes Zink und verbindet den Apparat mit einem U-förmigen Rohre, welches reine Silberlösung enthält. Den Kolben erwärmt man darauf im Wasserbade stundenlang und unterhält durch Nachgiessen von Schwefelsäure die Wasserstoffentwickelung ununterbrochen. Der unter fast allen Umständen in der Silberlösung entstehende Niederschlag wird auf einem Filterchen gesammelt, gründlichst ausgewaschen und in den abgebildeten Apparat gebracht. Die kleinsten Mengen eines solchen phosphorhaltigen Niederschlags werden wieder die schönste, lange Zeit anhaltende Phosphorreaction geben und damit die Anwesenheit der phosphorigen Säure beweisen. Ist der Silberniederschlag bedeutend, so kann man einen bestimmten Theil desselben mit Königswasser oxydiren, das Chlorsilber abfiltriren, im Filtrat wie gewöhnlich die Phosphorsäure mit Magnesia bestimmen und auf Phosphor berechnen. Wie schon oben angeführt, haben wir uns durch verschiedene Versuche überzeugt, dass phosphorige Säure, in einem Wasserstoffapparat auf angegebene Weise behandelt, einen Silberniederschlag gibt, der die Dussard'sche Reaction selbst in kleinster Menge auf's schönste zeigt.

Wiesbaden, den 8. Juli 1862.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

R. Fresenius.

Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen. Unter diesem Titel hat Th. Simmler (Poggend. Annal. 115. 242 und 425) eine grössere Arbeit veröffentlicht. Sie zerfällt in drei Abtheilungen, von denen die erste das Spectrum des inneren Flammenkegels, die zweite die Spectren der grünen Flammen, die dritte Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturproducte umfasst. Ich werde das Neue und für die Analyse Wichtige hier im Zusammenhange behandeln, weil es so am klarsten entgegentritt, behalte mir aber vor, bei den einzelnen Elementen, deren spectralanalytischer Nachweis hier besprochen wird, auf dieses Referat zu verweisen. — Ich schicke voraus, dass die Versuche bereits im December 1860 und Januar 1861 angestellt, aber früher nur in dem Jahresbericht der Bündner'schen naturforschenden Gesellschaft (für 1860) veröffentlicht worden sind. Der Apparat war mit einem Schwefelkohlenstoffprisma versehen, der Schlitz hatte eine Länge von zwei Zoll und liess sich mit Hülfe einer Mikrometerschraube bis zur feinsten Haarspalte verengen, auch mit Hülfe einer Schiebervorrichtung verkürzen. Die Spectren wurden nicht mit einem Fernrohr, sondern nur mit freiem Auge beobachtet. Es war somit der Apparat im Vergleiche mit den neuesten ein unvollkommener, ganz genaue Messungen nicht zulassender.

1. Spectrum des innern Flammenkegels. In Betreff dieses fand der Verf., dass die Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe, sobald sie einen rauschenden, oder auch nur einen inneren scharf begrenzten blauen Kegel zeigt, in Folge dieses Kegels 4 Linien gibt, und zwar eine fahlgrüne (mit Ba γ zusammenfallend, so indessen, dass der schärfere Theil nach ausserhalb gegen Na α hin zu liegen kommt), eine lichtgrüne (mit Ba β coïncidirend), eine blaue (etwas seitlich von Sr δ nach Grün hin) und eine violette nahe an G im Sonnenspectrum.

2. Die Spectren der grünen Flammen. Mit Weglassung der Flammen grün färbenden organischen Substanzen untersuchte S. die Spectra der übrigen bekannten flammengrünenden Körper: Phosphorsäure, tellurige Säure, Borsäure, Barytsalze, Molybdänsäure und Kupfersalze und fügte diesen als weiteren neuen das Manganchlorür hinzu. Von diesen liefern die Phosphorsäure, tellurige Säure und Molybdänsäure continuirliche Spectren ohne Linien, das Baryumspectrum ist von Bunsen und Kirchhoff bereits genau studirt, das Borsäure- und Kupfer-Spectrum geben charakteristische Linien und sind für die Analyse von Wichtigkeit.

a) Borsäure-Spectrum. Dasselbe ist durch vier kräftige, gleich breite und in gleichen Abständen befindliche helle Linien ausgezeichnet. Bo_1 zunächst an Gelb ist gelbgrün glänzend (fällt mit Ba γ zusammen), Bo_2 ist lichtgrün glänzend (Coïncidenz mit Ba β), Bo_3 ist schwach blaugrün (fällt mit der blauen Baryumlinie fast zusammen), Bo_4 ist sehr schwach, blau, Sr δ nicht ganz erreichend. Bo_1 und Bo_2 überwiegen an Lichtstärke Bo_3 und Bo_4 gegenüber bedeutend, so dass öfters nur die beiden ersteren sichtbar werden. Gegenwart von Natron schadet nicht im Mindesten: eine Boraxperle, selbst nach Zusatz von einem relativ bedeutenden Quantum Soda, gibt sogleich Bo_1 und Bo_2, auch die Gegenwart anderer Basen, als Kali, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk und selbst die der schweren Metalle, wie Bleioxyd, beeinträchtigen das Erscheinen der Borsäurelinien nicht, falls die Borsäure nicht in allzugeringer Menge vorhanden, und der Probe ein Tröpfchen Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Reaction tritt noch ein, wenn $^1/_{1000}$ Milligramm Borsäure zugegen ist. — Die Empfindlichkeit der Borsäure-Reaction mittelst Alkohol und concentrirter Schwefelsäure setzt S. unter $^1/_{100}$ Milligramm, dagegen die der auf Färbung des Curcumapapiers beruhenden, unter der Annahme, dass 1 Quad. Mm. gefärbten Papiers genügend ist die Reaction zu erkennen, auf ein Zehnmilliontel Milligramm.

Im Axinit aus dem bündner'schen Oberland in Granit, im schwarzen Turmalin von Gnadenfrei in Schlesien aus Granit, und vom Gotthard in Talkglimmerschiefer, im Muttergestein des Gotthardes

Schörls, im Gotthardtor Cyanit und seinem Muttergestein dem Talkglimmerschiefer konnte Borsäure spectral-analytisch nachgewiesen werden. Am besten erhitzt man nach dem V. die zu untersuchenden Proben mit etwas Fluorammonium und Schwefelsäure.

b) Kupfer-Spectrum. Die Verbindungen des Kupfers mit Chlor Brom und Jod färben die Flamme azurblau, am Rande mit purpurrothen Streifen, nach innen smaragdgrün, — die Kupferoxydsalze färben sie intensiv smaragdgrün. Die durch jene oder diese gefärbte Flamme liefert ein prachtvolles, aus vielen Linien zusammengesetztes Spectrum von kurzer Dauer. Um dasselbe besser beobachten zu können, schob der V. eine Spirale von Messingdraht über die Flamme, nachdem er sie in Salzsäure getaucht hatte. Die Flamme, blau mit purpurrothem und grünem Saum, später mehr und mehr grün werdend, gab folgende Linien: 2 im Carminroth, davon die äusserste haarfein, mit Li α zusammenfallend, die zweite ziemlich breit aber etwas verschwommen, — 2 im Orange an der Stelle von Ca α und Sr α. Nunmehr folgt ein breiter blassgelber Zwischenraum, braun überschattet, von dem der V. anfangs glaubte, dass er für das Kupferspectrum entschieden charakteristisch sei, bis er später fand, dass auch bei andern Metallen, bei denen im continuirlichen Spectrum das Grün besonders hervortrat (z. B. bei Nickel, Kobalt und Cadmium) dieses sich gleichfalls braunbesäumt zeigte. Nach dem genannten Zwischenraume folgen zwei breite gelbgrüne Linien, verschwommen und nur bei haarfeinem Spalt als getrennte Linien erkennbar. Die erste coïncidirt mit Ba γ. Im Lichtgrün (Nüance des Schweinfurtergrüns) finden sich zwei Linien, ähnlich den vorigen, verschwommen, gewöhnlich nur als ein Streifen erkennbar, die zweite derselben fällt mit Ba β zusammen. Im Blaugrün sind zwei bis drei, durch schmale dunkle Zwischenräume getrennte Linien. Die dritte fällt mit der blauen Baryumlinie zusammen. Jetzt folgt ein breiter blauer Zwischenraum mit einer unklaren Linie nächst Blaugrün, er ist nach dem Violett hin begrenzt durch eine etwas matte, aber ziemlich breite, rein blaue Linie, der, wie durch einen schmalen dunkeln Streifen getrennt, zwei hellleuchtende gewölbte, gleichbreite Linien folgen. Endlich findet sich eine Linie im Violett noch diesseits von K β.

Die Empfindlichkeit des Kupferspectrums ist nicht sehr gross; es kann nämlich eine Flamme durch Kupfer intensiv smaragdgrün gefärbt sein und doch im Spectrum keine Linien, sondern nur einen verwaschenen, breiten, lichtgrünen Streifen und von Blau so zu sagen nichts zeigen. Der braungelbe Zwischenraum, welcher das Grün besäumt, fehlt zwar

nie, aber dieser ist, wie erwähnt, nach des V. späterer Mittheilung nicht charakteristisch und scheint rein optischer Natur zu sein (a. a. O. S. 432). Bei $^1/_{285}$ Milligr. Kupfer, in Form mit Salzsäure versetzter Kupferyitriollösung, sieht man anfangs ein lichtgrünes, gestriemtes Feld mit dem braunen Zwischenraum nach Na α, zum Schlusse blitzen die vier transcyanen Linien auf. Die ganze Erscheinung dauert aber nicht 4 Secunden. — Zur Vergleichung prüfte der V. die Empfindlichkeit der Kupferreactionen auf nassem Wege. Nach ihm lässt sich das Kupfer mittelst Ammoniaks noch entdecken, wenn in 5 CC. Flüssigkeit sich noch $^1/_{25}$ Milligramm befindet und mittelst Ferrocyankaliums, wenn 5 CC. noch $^1/_{143}$ Milligramm enthalten. — Der V. wies Kupfer mittelst des Spectrums in Fahlerz, Selenblei, rothem Mergelschiefer mit spangrünen Flecken etc. nach.

c) Manganchlorür-Spectrum. Bringt man einen Tropfen Chlormanganlösung (die Verbindungen des Mangans mit Brom und Jod zeigen die Reaction auch, aber schwächer) an den Flammenrand, so entsteht ein gelbrothes Funkensprühen; um die Probe herum bemerkt man einen blauen Meniscus, während zugleich die fahlgrüne Färbung sich ausbildet; im Momente, wo die letzte Spur Flüssigkeit verdampft, ist die Färbung am ausgesprochensten und erlischt dann nach wenigen Secunden. Die Sauerstoffsalze des Mangans geben die Reaction nicht.

Die Erscheinung des Manganchlorür-Spectrums in dem Apparate des V. war folgende: anfangs helles Aufleuchten eines continuirlichen Spectrums in allen Farben, welches aber ein hinter ihm liegendes discontinuirliches zu verdecken schien. Dieses zeigte sich auch alsobald, aus vier einander sehr nahe stehenden breiten grünen Linien und einer weit abliegenden hell violetten bestehend. Das Spectrum ist, wenn man die Probe in den heissesten Theil der Flamme bringt, von sehr kurzer Dauer, währt dagegen länger, wenn man die Probe gleich unter die Spitze des blauen Kegels, also in die Reductionsflamme schiebt. Die erste gelbgrüne Linie (Mn_1) fällt mit der gleichfarbigen im Flammenkegelspectrum, die zweite gelbgrüne (Mn_2) nicht ganz mit Ba γ zusammen, die dritte ist lichtgrün zwischen Cu_8 und Cu_9, die vierte fällt zwischen Cu_9 und Cu_{10}. Die schwarzen Zwischenräume sind sämmtlich schmäler als die hellen Linien. Die violette Manganlinie (Mn_5) fällt mit K β zusammen. In Dauer und Glanz wetteifern 1, 2 und 5 mit einander; viel schwächer sind 3 und 4. — Die Reaction tritt noch bei $^1/_{83}$ Milligramm ein. Die Empfindlichkeit ist somit gering. Mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd lässt sich nach dem V. noch $^1/_{500}$ Milligr., mittelst der Soda-

perle noch $^1/_{5000}$ Milligr., dagegen mit Phosphorsalz nur $^1/_{100}$ Milligr. erkennen.

Die dritte Abtheilung der Abhandlung, die Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturproducte umfassend, bietet in Betreff der analytischen Methode nichts Neues. Hervorheben will ich jedoch, dass der Verf. in den alpinen Schieferformationen der verschiedenen Perioden, sowie in den Verrucanen stets Lithion und Strontian, aber keinen Baryt fand.

R. Böttger (Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1860 — 1861. S. 65.) hat ebenfalls einige **Beiträge zur Spectralanalyse** geliefert, von denen ich das noch nicht Bekannte und Wichtigste nachstehend mittheile.

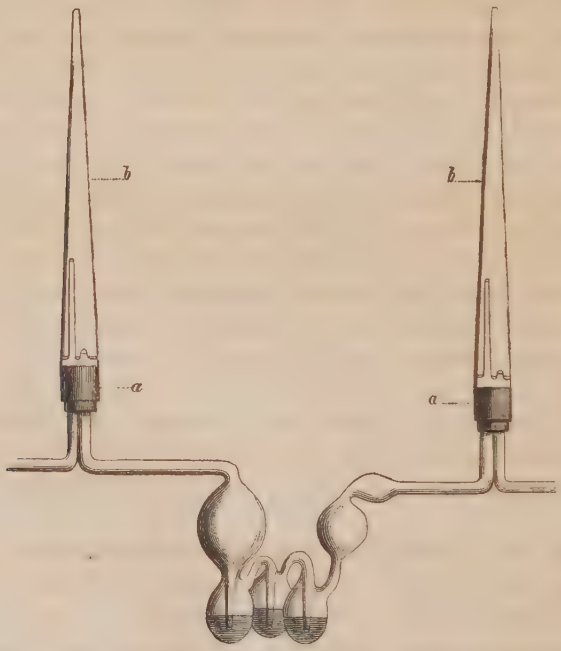
Selen, in kleinen Stückchen in die Flamme gebracht, liefert vom Gelb bis zum äussersten Violett eine sehr grosse Anzahl gleichweit von einander stehender dunkler Linien. Dasselbe Verhalten gibt sich bei gleicher Anwendung von Selenquecksilber kund. — Gepulverter, mit etwas verdünnter Salzsäure benetzter Flussspath und eben so künstlich dargestelltes reines Fluorcalcium liefern ausser dem Kalkspectrum noch eine schöne hellblaue Linie, welche nicht weit von der grünen Calciumlinie nach Violett hin liegt und fast mit der Frauenhofer'schen Linie b coïncidirt. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Natron- oder Kaliverbindungen kommt die blaue Fluor-Linie nicht zum Vorschein, sie ist daher weder bei der Prüfung des Kryoliths noch des Fluorkaliums nachzuweisen.

Sehr lesenswerth endlich ist die von W. A. Miller (Pharm. Journal and Transactions Vol. III. No. VIII. p. 399, — chem. Centralblatt 1862 S. 321) gegebene Darlegung der **Geschichte der Spectralanalyse**, in Bezug welcher ich jedoch, da sie einen kurzen Auszug nicht gestattet, auf die genannten Quellen verweisen muss.

Reinigung der atmosphärischen Luft von Kohlensäure. Bei Gelegenheit seiner Arbeit über den Verwesungsprocess und insbesondere über die in der Atmosphäre enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (Poggend. Annal. 115. 343) bespricht H. Karsten eine für feine analytische Arbeiten nicht unwichtige Frage, nämlich die absolute Befreiung atmosphärischer Luft von Kohlensäure. Bekanntlich haben Eliot und Storer (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences) auf Versuche gestützt die Ansicht ausgesprochen, atmosphärische Luft könne dadurch, dass man sie durch Kalilauge und Kalkwasser leite, nicht völlig von Kohlensäure befreit werden. Karsten macht nun

darauf aufmerksam, dass bei den Versuchen der genannten Chemiker das Resultat durch eine zweifache Fehlerquelle getrübt worden sei, indem erstlich Luft durch Kautschukröhren streichend in Folge der Oxydation des Kautschuks etwas Kohlensäure aufnehme, und indem zweitens in Luft, welche die in der Atmosphäre enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffverbindungen noch enthält, sich durch deren fortschreitende Oxydation fortwährend Spuren von Kohlensäure bilden. Vermeidet man diese Fehlerquellen, d. h. leitet man Luft zuerst über eine genügend lange Schicht glühenden Kupferoxyds, dann durch Kalilauge und Kalkwasser ohne Anwendung von Kautschukschläuchen und auch mit Vermeidung des Umstandes, dass die Luft mit Kork in Berührung kommt, so wird sie vollkommen frei von Kohlensäure erhalten. Die sinnreiche Art, in welcher der V. seine Absorptionsapparate unter einander verband, ergibt sich aus Fig. 35. Die Pfropfen a sind mit einer

Fig. 35.



hinreichenden Schicht von Quecksilber bedeckt, um die durch die aufgesetzten Röhren b hindurchstreichende Luft an der Berührung mit denselben zu hindern. Das Quecksilber wurde durch die sehr lang ausgezogenen Spitzen der Röhren b vermittelst eines anderen noch länger

und dünner ausgezogenen, als Stechheber dienenden Rohres eingefüllt, dann die Röhren b abgeschmolzen.

Auffindung flüchtiger Säuren. Bekanntlich bietet das Zusammenschmelzen einer Substanz mit saurem schwefelsauren Kali häufig ein einfaches und bequemes Mittel, flüchtige Säuren, Jod etc. aus Verbindungen auszutreiben und an der Farbe, dem Geruch oder der Wirkung auf Reagentien zu erkennen. Pisani (Annal. des Mines, 5me Sér. 19. 477) empfiehlt zu diesem Zwecke einen kleinen, netten Apparat. Das Zusammenschmelzen geschieht in einem 6 — 8 Centimeter langen Proberöhrchen, welches mittelst eines Pfropfes mit einem kleinen dem Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat ähnlichen Kugelrohre verbunden ist. In die Kugel des letzteren bringt man das der Wirkung der Dämpfe auszusetzende Reagens: einige Tropfen Kalkwasser für Kohlensäure, Eisenvitriollösung für salpetrige Dämpfe, Kalilauge für Cyanverbindungen etc. Zur Entdeckung der Chlorverbindungen dient das bekannte auf die Erzeugung der Chlorchromsäure hinzielende Verfahren, Brom und Jod werden an der Farbe ihrer Dämpfe erkannt, Oxalsäure an dem gleichzeitigen Auftreten von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Das letztere wird, aus einer kleinen Spitze ausströmend, angezündet, nachdem man es zuerst durch ein kleines, etwas Kalihydrat enthaltendes Röhrchen geleitet hat.

Ich ziehe es häufig vor, das Zusammenschmelzen in einem kleinen Platin- oder Porzellanschiffchen vorzunehmen, welches in eine horizontale Glasröhre eingeschoben ist. Durch das eine Ende derselben leitet man reine atmosphärische Luft in ganz langsamem Strome ein, das andere verbindet man mit einem kleinen U-förmigen Röhrchen, welches durch das eingegossene flüssige Reagens eben abgesperrt ist. Es lässt sich auf diese Weise namentlich auch Fluor in durch Schwefelsäure zersetzbaren kieselsäurehaltigen Mineralien ermitteln. Als Reagens dient wässriges Ammoniak; es bildet sich, unter Ausscheidung von Kieselsäurehydrat, Fluorammonium.

Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner. Unter dieser Ueberschrift hat Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. 84. 385) eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, wodurch die herrschenden Ansichten in Betreff sehr einfacher Reactionen mannigfach berichtigt und viele neue Thatsachen aufgedeckt werden. Ich theile im Nachstehenden, dem Plane der Zeitschrift gemäss, die Reactionen mit, welche mit der analytischen Chemie direct oder indirect in Beziehung stehen, verweise aber in Betreff der interessanten theoretischen

Auseinandersetzungen, welche der Verfasser daran knüpft, auf die Originalabhandlung.

1. Chlorwasser, mit wässrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, liefert eine Flüssigkeit, welche alle Reactionen unterchlorigsaurer Alkalien zeigt. Erst allmählich verliert die Flüssigkeit unter merklicher Entbindung von Stickgas diese Eigenschaften, langsamer in der Kälte, rascher bei erhöhter Temperatur. Es ist somit wahrscheinlich, dass zuerst nur Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammoniumoxyd entstehen, welches letztere alsdann allmählich nach der Gleichung $3\,(NH_4O,\ ClO) = 2\,N + NH_4\,Cl + 2\,HCl + 6\,HO$ zerfällt. — Neben dieser Einwirkung findet noch eine zweite Statt, welche etwas chlorsaures Ammon entstehen lässt.

2. Bromwasser und Jodwasser zeigen ganz dasselbe Verhalten wie Chlorwasser. Bei Anwendung eines möglichst concentrirten Jodwassers bildet sich auch eine kleine Menge des sogenannten Jodstickstoffs.

3. Tröpfelt man zu einer gesättigten Lösung von Jod in Wasser Kalilauge, bis die Reaction deutlich alkalisch geworden, so dass sie weiteres Jodwasser augenblicklich entfärben würde, so bläut die Flüssigkeit reinen Kleister, noch tiefer jodkaliumhaltigen, bräunt Jodkaliumlösung, entfärbt Indigotinctur und zeigt einen eigenthümlichen safranähnlichen Geruch. Bei niedriger Temperatur büsst sie diese Eigenschaften allmählich, beim Sieden rasch ein. Die gleichen Eigenschaften, nur in erhöhtem Grade, zeigt eine Flüssigkeit, welche beim Eintragen von 1 Aeq. Jod in concentrirte, 2 Aeq. KO enthaltende Kalilauge entsteht. Wasserstoffhyperoxyd entbindet aus letzterer stürmisch Sauerstoffgas und vernichtet sofort ihre Bleichkraft. Bei Zersetzung durch letzteres entsteht weniger jodsaures Kali und mehr Jodkalium, als bei freiwilliger Zersetzung. — Diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass sich das Jod zum Kali nicht anders verhalte als das Chlor; es entsteht erst unterjodigsaures Kali und Jodkalium, welches erstere alsdann, aber weit leichter und rascher, als es bei dem unterchlorigsauren Salz der Fall, in Jodkalium und jodsaures Kali zerfällt.

4. Eine Erklärung der auffallenden Thatsachen, dass die in 3 besprochene stark alkalische Flüssigkeit schon reinen Kleister, stärker noch jodkaliumhaltigen bläut, und Jodkaliumlösung bräunt, gibt der Verfasser noch nicht; jedenfalls aber stehen diese Reactionen im Zusammenhange mit den merkwürdigen Erscheinungen in 5.

5. 10 Grm. mit Jod gesättigten Wassers werden von 1 Tropfen einer 10 Proc. Kali enthaltenden Kalilauge vollständig entfärbt, die Flüssigkeit wird dabei alkalisch. Versetzt man aber die 10 Grm. Jodlösung

zuvor mit 10 Grm. 1 Proc. Stärke enthaltendem Stärkekleister, so wird das tief blaue Gemisch erst durch 4 Tropfen obiger Kalilösung entfärbt; setzt man dieser Mischung 0,1 Grm. Jodkalium zu, so bedarf sie zur Entfärbung 40, setzt man 0,5 Grm. Jodkalium zu 80, bei 1 Grm. 130 und bei 2 Grm. 160 Tropfen der besagten Kalilösung. — Aus diesen Thatsachen folgt, dass bei Anwesenheit von Jodkalium freies Jod und Kali neben einander bestehen können. Hiermit im Zusammenhange steht, dass die durch 4 Tropfen Kalilauge entfärbte Mischung von 10 Grm. Jodwasser und 10 Grm. Stärkekleister bei Zusatz von Jodkalium sich sofort wieder bläut, — sowie dass eine kalihaltige Jodkaliumlösung durch unterchlorigsaures Salz gebräunt, oder, wenn Stärkekleister zugegen, gebläut wird. — Es verliert jetzt auch die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium oder die Bläuung des Jodkaliumkleisters durch Ozon ihr Auffallendes, denn man erkennt, dass bei Anwesenheit von Jodkaliumüberschuss das ausgeschiedene Jod neben dem entstandenen Kali existiren kann.

6. Versetzt man Jodwasser mit so viel Kalilauge, dass es für sich allein den ihm zugemischten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, so thut es diess doch, sobald man in das Gemisch Kohlensäure einführt. Das jodsaure Kali nimmt hierbei nicht Theil, denn nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen der Flüssigkeit übt Kohlensäure diese Wirkung nicht mehr aus.

7. Wässrige Jodlösung, mit einer genügenden Menge Wasserstoffhyperoxyd vermischt, entfärbt sich sofort vollständig unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Man erkennt hieraus, dass Jodwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd, welche sich bei grösserer Concentration so leicht unter Jod-Ausscheidung zersetzen, bei starker Verdünnung neben einander existiren können.

8. Bringt man fein zertheiltes Jod mit Baryumhyperoxyd zusammen, welches frei von Baryt und in Wasser suspendirt ist, so verschwindet dasselbe rasch unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Die Flüssigkeit enthält von jodsaurem Baryt freies Jodbaryum.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons. Die diesen Gegenstand betreffende Abhandlung der Herren J. Löwenthal und

E. Lenssen (Seite 329 dieses Heftes) kann nicht verfehlen, einen etwas befremdenden Eindruck zu machen, denn sie greift ein Verfahren an, welches man seit vielen Jahren als eines der besten von allen maassanalytischen zu betrachten und sehr oft anzuwenden gewohnt war. Unter diesen Umständen ist es wohl Manchem von Interesse, sogleich zu erfahren, dass ich die von den genannten Herrn erhaltenen Resultate in allem Wesentlichen vollkommen bestätigt gefunden habe, wie sich aus den nachstehenden in meinem Laboratorium angestellten Versuchen ergibt.

Die Chamäleonlösung war aus reinen Krystallen bereitet. 100 CC. entsprachen 0,4 Eisen, — die Salzsäure hatte 1.12, die Schwefelsäure 1,23 spec. Gewicht, — die Eisenoxydullösung war durch Auflösen reinen Eisenvitriols in Wasser bereitet, — das verwendete Wasser war reines destillirtes. Um jede Spur reducirender Substanzen daraus zu entfernen, säuerte ich es mit etwas Schwefelsäure an und setzte so viel Chamäleonlösung zu, dass es eine röthliche Färbung annahm und behielt. In Folge dessen war auch eine Correction für zur Färbung erforderlichen Chamäleonüberschuss weniger nothwendig.

1. 1 Liter Wasser und 25 CC. Salzsäure wurden versetzt mit

10 CC. Eisenvitriollösung und gebrauchten Chamäleon . .	13,9	CC.

Zu derselben Flüssigkeit wurden gesetzt:

10 CC. Eisenvitriollösung und gebraucht	12,9	„
weitere 10 CC. erforderten „ „ „ . .	12,9	„
weitere 10 CC. „ „ „ „ . .	12,8	„

2. 1 Liter Wasser und 25 CC. Schwefelsäure.

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	13,1	„
10 „ weiter zugesetzte	12,9	„
10 „ „ „	12,9	„

Nachdem die Vitriollösung eine Nacht gestanden hatte, wurden die Versuche fortgesetzt:

3. 1 Liter Wasser und 5 CC. Salzsäure.

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	13,20	CC.
10 „ weiter zugesetzte	12,65	„
10 „ „ „	12,62	„

4. 1 Liter Wasser und 25 CC. Salzsäure.

10 CC. Eisenvitriollösung	13,80	„
10 „ weiter zugesetzte	13,25	„
10 „ „ „	12,65	„

10 CC. weiter zugesetzte	12,50	CC.
10 „ „ „	12,62	„
10 „ „ „	12,60	„

5. 1 Liter Wasser und 50 CC. Salzsäure

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	14,30	„
10 „ weiter zugesetzte	12,70	„
10 „ „ „	12,68	„

6. 1 Liter Wasser und 5 CC. Schwefelsäure

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	12,98	„
10 „ „ „ „	12,80	„
10 „ „ „ „	12,80	„

7. 1 Liter Wasser und 25 CC. Schwefelsäure

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	12,88	„
10 „ weiter zugesetzte	12,80	„
10 „ „ „	12,80	„

8. 1 Liter Wasser und 50 CC. Schwefelsäure

10 CC. Eisenvitriollösung erforderten	13,20	„
10 „ „ „ „	12,80	„
10 „ „ „ „	12,80	„

Wasser in grösserer oder kleinerer Menge angewandt (1 Liter, $^1/_2$ Liter, $^1/_4$ Liter) war ohne merklichen Einfluss, ebenso ein Zusatz von Eisenchloridlösung.

Die Löwenthal-Lenssen'schen Resultate habe ich somit, wie oben bereits bemerkt, im Allgemeinen ganz bestätigt gefunden, wenn auch die Abweichungen bei den hier gemachten Versuchen in geringeren Grenzen schwankten. Der Umstand, dass unzählige Titrirungen auch bei Gegenwart von Salzsäure brauchbare Resultate gegeben haben, erklärt sich nur so, dass die Bedingungen bei der Titerstellung und bei der Analyse ziemlich gleiche waren; jedenfalls wird man aber inskünftige, mehr als diess bisher geschehen, der Titrirung in schwefelsaurer Lösung sich zuwenden müssen. Wäre man aber genöthigt, eine salzsaure Lösung zu titriren, so kann man auf zweierlei Weise brauchbare Resultate erhalten. Die eine besteht darin, dass man, nachdem der Titer mittelst einer Lösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure festgestellt ist, die zu prüfende, das Eisen als Oxydul enthaltende, Flüssigkeit auf $^1/_4$ Liter bringt und zu einer grösseren Menge angesäuerten Wassers 50 CC. derselben setzt, titrirt, wieder 50 CC. zugibt, neuerdings titrirt und die bei der 2., 3. und 4. oder mindestens bei der 3. und 4. zu erhalten-

den constanten Zahlen als die richtigen betrachtet, — der zweite besteht darin, dass man die das Eisen als Chlorür enthaltende Flüssigkeit zu einer grösseren Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers bringt, in welchem man durch Zufügen von Eisenvitriollösung und Chamäleon den Gleichgewichtszustand bereits hergestellt hat, bei dem die Röthung eintritt.

Ich gebe nachstehend einige nach letzter Art ausgeführte Versuche.

a) 0,1094 Grm. Clavierdraht wurden unter Zusatz von 20 CC. verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom gelöst und nach gewöhnlicher Art titrirt. Gebraucht wurden 28 CC. Chamäleon.

b) 0,1456 Grm. Clavierdraht wurden in 20 CC. verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zu einem Liter Wasser gebracht, welches zuvor mit 25 CC. Salzsäure, 20 CC. obiger Eisenvitriollösung und soviel Chamäleon versetzt war, dass die Flüssigkeit eben röthlich erschien, dann wurde mit Chamäleonlösung titrirt. Verbraucht 36,98 CC.

c) 0,1996 Grm. erforderten, wie in b behandelt, 50,6 CC.

d) 0,1033 Grm. endlich, unter Zusatz von 45 CC. Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst, erforderten nach dem Verdünnen auf gewöhnliche Art titrirt 27,15 CC.

100 CC. Chamäleonlösung entsprechen		
somit nach	a)	0,3907
„ „	b)	0,3937
„ „	c)	0,3944
„ „	d) aber	0,3804

Betrachtet man a) als den wahren Titer, so kommen die nach der neu vorgeschlagenen Weise erhaltenen Resultate b) und c) diesem jedenfalls sehr nahe, während d) bis zum ganz Unbrauchbaren abweicht.

Verhalten des Wismuthoxyds zu unterchlorigsaurem Kali etc. C. Schrader (Annal. d. Chem. und Pharm. 121. 204) ist in einer grösseren Arbeit «über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths» zu folgenden Resultaten gelangt, welche auch in analytischer Beziehung von Interesse sind.

1. Kalihydrat enthaltendes unterchlorigsaures Kali wirkt in der Kälte nicht oxydirend auf Wismuthoxyd. Die entstehenden Niederschläge sind dieselben, welche Kalihydrat allein geben würde, d. h. bei stark vorwaltendem Kali gelbes Wismuthoxyd, — bei grösserer Verdünnung und geringerem Kaliüberschuss ein Gemenge von jenem mit weissem Oxydhydrat.

2. Wird Wismuthoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali bei Gegenwart von Alkalihydrat gekocht, oder Chlor in Kalilauge geleitet, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, und zwar so, dass die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt, so erhält man Niederschläge, welche bald gelb, bald orange, bald braun, bald schwarz, — bald amorph, bald krystallinisch, — bald sauerstoffreicher, bald sauerstoffärmer sind, je nachdem das Alkalihydrat in grösserem oder geringerem Ueberschusse vorhanden ist. Es sind Kali und Wasser enthaltende Gemenge von höheren Oxydationsstufen des Wismuths mit Wismuthoxyd. Die mit verdünnten Kalilaugen dargestellten Producte sind in concentrirter Salpetersäure löslich; mit verdünnter behandelt, entstehen braune wasserfreie Körper, die der Formel $Bi\,O_4$ entsprechen.

3. Wird concentrirtere Kalilauge vom spec. Gewicht 1,385 angewandt, so erhält man je nach dem Verhältnisse zwischen Kali und Wismuthoxyd sauerstoffreichere rothe und gelbe, oder sauerstoffärmere braune und schwarze Körper. Dieselben enthalten ebenfalls Kali und Wasser. Sie hinterlassen, mit concentrirter Salpetersäure gekocht, einen in dieser Säure schwer löslichen Rückstand von der Zusammensetzung $BiO_4 + 2\,aq$.

4. Bei Anwendung von ganz concentrirter Kalilauge wurden unter allen Verhältnissen des Kalis zum Wismuthoxyd rothe, Kali, Wasser und etwas Kohlensäure enthaltende Körper, niemals aber, wie Arppe angegeben hat, braune wasserfreie Wismuthsäure erhalten. Das Endzersetzungsproduct dieser rothen Körper durch concentrirte Salpetersäure ist ebenfals $Bi\,O_4 + 2\,HO$.

Ausfällung des Zinns durch Blei. Bekanntlich ist die Annahme verbreitet, es werde das Blei aus den wässerigen Lösungen seiner Salze durch Zinn metallisch gefällt; in Gmelin's Handbuch 4. Aufl. III. 109 ist hinzugefügt: «Zinn hört zu wirken auf, sobald es sich mit Blei überzogen hat; bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd fällt hierauf Zinnoxyd mit basisch salpetersaurem Bleioxyd nieder». A. Pleischl (Sitzungsberichte der Wiener Akademie, mathematisch naturwiss. Classe 43. 555, — Dingler's polyt. Journal 164. 200) kam bei neu angestellten Versuchen, und zwar bei Anwendung concentrirter wie sehr verdünnter Lösungen von essigsaurem und von salpetersaurem Bleioxyd, zu dem entgegengesetzten Resultate; er fand, dass das Blei durch Zinn nicht abgeschieden wird. — Als er dann die Versuche in umgekehrter Weise anstellte, ergab sich, dass ganz im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen aus den Lösungen von Zinnsalzen (salpetersaurem Zinnoxydul, Zinnchlorür) das Zinn vollständig durch Blei ausgefällt werde.

Auch die damit im Zusammenhange stehenden Angaben von Proust «dass das Blei, welches sonst in Essig leicht auflöslich ist, in Verbindung mit Zinn gar nicht aufgelöst werde» und von Fischer «es bilde sich (bei Berührung mit Essig) keine Spur von einer Bleiauflösung, wenn beide Metalle zusammengeschmolzen sind, selbst dann nicht, wenn das Verhältniss des Bleies zum Zinn = 1 : 1 sei», fand der Verfasser ganz unrichtig. Es ergab sich vielmehr bei seinen Versuchen, dass destillirter Essig mit Bleizinnlegirungen kurz oder lang, bei gewöhnlicher Temperatur oder in Siedhitze in Berührung, stets sowohl Zinn als auch Blei auflöst, mochten nun die Legirungen viel oder wenig Blei enthalten.

Trennung des Platins von Ruthenium. Claus (Journ. f. prakt. Chem. 85. 133) macht darauf aufmerksam, dass man platinhaltigem Ruthenium durch schwaches Königswasser selbst bei lang anhaltender Digestion nicht alles Platin entziehen könne; selbst starkes Königswasser zieht bei gewöhnlicher Temperatur nicht alles Platin aus. Beim Kochen mit letzterem löst sich mit dem Platin etwas Ruthen, während andererseits das Ruthen noch Spuren des Platins zurückhält. Die Scheidung beider Metalle, welche durch anfängliche Behandlung mit sehr verdünntem Königswasser bei gewöhnlicher Temperatur und durch darauf folgende mit stärkerem Königswasser unter Erhitzen zu erzielen ist, gibt daher nie ganz genaue Resultate, wenn schon die Zahlen befriedigend ausfallen, weil die geringe Menge Ruthen, welche in Lösung geht und die des ungelöst bleibenden Platins sich gegenseitig compensiren.

Bestimmung der Phosphorsäure. Girard (Compt. rend. 54. 468) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure ein Verfahren, welches dem von Reissig veröffentlichten (Annal. d. Chemie u. Pharm. 98. 339, — Fresenius, Anl. zur quant. Anal., 4. Aufl. p. 290) nahe steht. Beide Methoden sind Modificationen des Verfahrens von Reynoso (Journ. f. prakt. Chem. 54, 261), welches letztere bekanntlich in der praktischen Ausführung häufig keine befriedigenden Resultate liefert, weil die Verunreinigungen der grossen Menge Zinn, welche zur Verwendung kommt (Reissig), sowie der Umstand, dass aus Eisenoxyd und Thonerde enthaltenden Lösungen Theile dieser Basen mit dem phosphorsauren Zinnoxyd sich ausscheiden (Girard), störend wirken.

Die Methode von Girard zur Analyse einer Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia etc. enthaltenden Substanz ist folgende: Man löst die von Chlorverbindungen freie Verbindung in Salpetersäure, bringt eine genügende Menge reines Zinn, 4 bis 5mal so viel als Phos-

phorsäure (nach Reissig ist wenigstens die achtfache Menge erforderlich), hinzu und erwärmt. (Nach Reissig muss diess 5 bis 6 Stunden lang fortgesetzt werden, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat.) Man wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf einem Filter aus und stellt die Lösung der Basen einstweilen zurück. Man löst jetzt den Niederschlag in einer geringen Menge Königswasser und fügt — ohne sich um kleine Reste ungelösten phosphorsauren Zinnoxyds zu bekümmern — Ammon bis zur Uebersättigung, dann Schwefelammonium im Ueberschuss zu. (Directes Zusammenbringen des Zinnniederschlages mit Schwefelammonium erklärt der Verf. ebenfalls für zulässig, doch erfordere die Lösung längere Zeit.) Den bei Einwirkung des Schwefelammoniums ungelöst bleibenden, aus Eisensulfür und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag filtrirt man nach ein bis zweistündigem Digeriren ab und wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der erst abfiltrirten, — aus der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit aber, welche Zinnsulfür, Schwefelammonium und phosphorsaures Ammon enthält, fällt man ohne Weiteres die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia aus.

Die Beleganalysen, welche der Verfasser mittheilt, sind ganz befriedigend.

Bestimmung von Fluor in Mineralien. Im Kischtim-Parisit, einem neuen, nach der Formel $6\,LaO, CO_2 + (Ce_2\,O_3 + Ce_2\,Fl_3 + 2\,HO)$ zusammengesetzten Minerale, bestimmte Korovaeff (Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg T. IV. — Journ. f. prakt. Chem. 85. 442) den Fluorgehalt nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden. Obgleich die Bestimmungsweisen nicht auf neuen Principien beruhen, so halte ich es doch für geeignet, solche hier anzuführen, zumal sie zeigen, von welchem Einflusse bei der bekanntlich schwierigen Aufgabe die Methode auf das Resultat ist. 1) Die durch Glühen von Wasser und Kohlensäure befreite Substanz wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, und das Filtrat während längerer Zeit unter Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Ammon gekocht, um die kohlensauren Salze in essigsaure überzuführen, während sich kohlensaures Ammon verflüchtigte. Aus der farblosen und neutralen Lösung wurde das Fluor durch Chlorcalcium niedergeschlagen, der Niederschlag nach dem Kochen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde abgedampft, die trockene Salzmasse zur Verflüchtigung der Ammonsalze geglüht und darauf wieder mit Wasser behandelt, wobei

noch etwas Fluorcalcium zurückblieb. Mit Schwefelsäure erhitzt, lieferte das erhaltene Fluorcalcium in Wasser klar löslichen Gyps, es war somit frei von phosphorsaurem Kalk. 2) Die geglühte Substanz wurde mit geschmolzenem Phosphorsalz (metaphosphorsaurem Natron) zusammengeschmolzen, und aus dem Gewichtsverluste unter Berücksichtigung des an Stelle des Fluors eintretenden Sauerstoffs das Fluor berechnet.

Nach der Methode 1. wurden im ungeglühten Mineral

gefunden	6,12	Proc.	Fluor
und	5,97	„	„
Nach der Methode 2.	7,10	„	„
und	6,82	„	„

Die Methode 2. gab somit ein bedeutend höheres Resultat als die Methode 1. Ob diess daher rührte, dass beim Schmelzen des Minerals mit kohlensaurem Natron nicht alles Fluor in Lösung überging, oder daher, dass beim Glühen mit geschmolzenem Phosphorsalz Theile von diesem sich verflüchtigten, muss vor der Hand dahin gestellt bleiben.

Bestimmung der Kohlensäure. Fr. Stolba (Dingler's polyt. Journ. 164. 128) wendete zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Stopfen an. Die eine Bohrung trägt eine kleine, unten zu einer feinen Oeffnung ausgezogene, oben mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossene Pipette, die andere eine gebogene Röhre, deren eines Ende dicht unter dem Stopfen des Kölbchens endigt, während die andere bis fast auf den Boden eines Probircylinders herabsteigt und in die eine Bohrung des denselben schliessenden Stopfens passt, während die andere ein kurzes Stückchen Glasrohr trägt, welches an beiden Enden offen ist. Der Apparat hat somit in der Construction grosse Aehnlichkeit mit dem von Will und mir angegebenen, das zweite Kölbchen ist durch ein Proberohr ersetzt.

Das eigentlich Neue an dem Verfahren ist die Füllung des als Trockenröhre dienenden Probecylinders. Sie geschieht mit Bimssteinstückchen, welche mit einer überschüssigen, concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben aller Luft gekocht, dann getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind. Die zusammengebackene Masse wird zertheilt, der Staub abgesondert und die kleinen Stückchen zum Füllen benutzt. Der entwässerte Kupfervitriol hat der concentrirten Schwefelsäure und dem Chlorcalcium gegenüber den Vorzug, dass er nicht allein den Wasserdampf, sondern auch unter Frei-

werden von Schwefelsäurehydrat Chlorwasserstoffgas vollständig zurückhält. Die nach Angabe gefüllte Röhre kann so lange benutzt werden, als noch ein Drittel ihres Inhaltes ungefärbt geblieben ist, durchschnittlich zu 6 bis 8 Versuchen.

Die Pipette wird mit reiner Salzsäure gefüllt, und die Operation nach üblicher Art vorgenommen, d. h. nachdem die Salzsäure in der Kälte eingewirkt hat, erhitzt man die Flüssigkeit im Kölbchen zum beginnenden Sieden und saugt aus. Der Verfasser erhielt bessere Resultate, wenn er schliesslich das Kölbchen, um es abzukühlen, vorsichtig in kaltes Wasser tauchte und mittelst eines Handtuchs abtrocknete, als wenn er eine Stunde lang erkalten liess, da letztere Zeit nicht genügt, um die Oberfläche des Apparates in Betreff verdichteter Feuchtigkeit wieder in denselben Zustand zu bringen, den er anfangs hatte. Die mitgetheilten Beleganalysen sind durchaus befriedigend. Der Vorschlag, eine Correctur auf die Art zu bewerkstelligen, dass man von dem Gewichtsverluste des Apparates den abzieht, welchen man nach besonders angestelltem Versuche auf Rechnung der hygroskopischen Eigenschaften des Glases für den Tag des Versuches setzen muss, scheint mir etwas bedenklich, und würde ich es bei genauen Versuchen vorziehen, den Apparat vor dem Wägen 2 bis 3 Stunden oder überhaupt so lange stehen zu lassen, bis sein Gewicht constant geworden ist.

Verhalten des Jods zum Stärkekleister und zu reinem Wasser bei höherer Temperatur. Bereits im ersten Hefte dieser Zeitschrift, S. 84, habe ich Versuche von Pohl sowie von mir mitgetheilt, aus welchen sich ergibt, dass die Ansicht Baudrimont's, die Entfärbung des Jodstärkemehls beruhe auf Verflüchtigung des Jods, eine durchaus irrige ist. Personne (Journ. de Pharm. et de Chimie 39. 49) und Schönbein (Journ. f. praktische Chem. 84. 402) kamen zu denselben Resultaten. Ersterer fand, dass wenn man dünnen, kalt filtrirten Stärkekleister durch Jod blau färbt, die blaue Farbe beim Erhitzen verschwindet und der gelblichen einer Jodlösung Platz macht, — dass dagegen der beim Filtriren des Stärkekleisters auf dem Filter bleibende Rückstand, durch Jodzusatz in Jodamylum verwandelt, sich beim Sieden nicht eher entfärbt, als bis alles Jod verflüchtigt ist. Er erklärt diese Thatsachen also: Jodamylum ist ein Lack, ein Lack aber kann nur entstehen, wenn der zu färbende Körper im unlöslichen Zustande ist. Das in feinster Vertheilung durchs Filter gehende Stärkemehl löst sich beim Kochen wirklich auf, daher die Entfärbung; das cohärentere, auf dem Filter zurückbleibende, löst sich dagegen beim Kochen nicht auf und

bleibt in Folge dessen blau. Neben dieser einen Ursache der Entfärbung des Stärke in feinster Suspension enthaltenden Kleisters machen sich noch zwei andere geltend, nämlich Verflüchtigung eines Theiles des Jods und Uebergang eines anderen in einen Zustand, in dem es auf Stärke erst bei Zusatz von Chlor oder Salpetersäure reagirt.

Schönbein, um sich zu überzeugen wie geschwind eine gesättigte wässerige Jodlösung ihr Jod verliere, stellte 20 Grm. in einem offenen Probirglase in siedendes Wasser. Erst nach zwei Stunden war die Flüssigkeit entfärbt und bläute kalten Stärkekleister nicht mehr.

Er fand weiter, dass wenn man ein Gemisch von wässeriger Jodlösung und verdünntem Stärkekleister in einem verschlossenen Gefässe stundenlang auf 100° erhitzt, es die Eigenschaft verliert, beim Erkalten sich wieder zu bläuen. Es reagirt schwach sauer, und versetzt man es mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen salpetrigsauren Kalis, so färbt sich dasselbe tief blau, auch fällt das reine Gemisch aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul erkennbare Mengen Quecksilberjodür. Diese Reactionen zeigen, dass sie von Jodwasserstoffsäure herrühren und berichtigen die Annahme Duroy's, welcher gemäss es ein farbloses Stärkejodür geben soll. Jodsäure wird bei dieser Reaction nicht gebildet; der aus dem Wasser ausgeschiedene Sauerstoff wirkt offenbar oxydirend auf die vorhandene Stärke.

Wässerige Jodlösung in engen Röhren eingeschlossen, einige Stunden lang in kochendem Wasser verweilend, wird nach Schönbein farblos und bläut Stärkekleister nicht, wohl aber auf's Stärkste bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, woraus folgt, dass das Jod unter Einwirkung des Wassers in Jodsäure und Jodwasserstoffsäure übergegangen ist, welche beiden Säuren in so verdünnter Lösung neben einander existiren können, sich aber sogleich zersetzen, sobald verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure etc. zugesetzt wird. Es verhält sich somit das Jodwasser beim Erhitzen ebenso wie unter längerer Einwirkung des Sonnenlichtes.

Analyse der Krystalle der Bleikammern. R. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm.) hat eine neue Untersuchung der Krystalle vorgenommen, welche durch Zusammenbringen von überschüssiger, flüssiger, wasserfreier Untersalpetersäure mit Schwefelsäurehydrat entstehen. Die Krystalle wurden nach dem Zerkleinern zunächst mit flüssiger Untersalpetersäure ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, um alle anhaftende Schwefelsäure zu entfernen.

Nachdem mehrere Versuche, den Wassergehalt unter Zerlegung der Verbindung durch Kupferspäne und Auffangung des Wassers in Chlor-

calciumröhren (wahrscheinlich in Folge der Bildung von schwefliger Säure), schwankende Resultate gegeben hatten, wurde in dem Verhalten der Verbindung gegen reines Bleioxyd ein Mittel gefunden, sämmtliche Hauptbestandtheile der Verbindung getrennt zu bestimmen.

Man mengt die trockene Substanz mit der drei- bis vierfachen Menge Bleioxyd innig und bringt unter den Exsiccator. Nach kurzer Zeit tritt bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, welche sich durch das Auftreten von rothen Dämpfen kund gibt. Bei dieser Reaction entweicht nach dem Verfasser nur Untersalpetersäure. Nach einigen Stunden ist sie gänzlich entwichen, und der Gewichtsverlust der Substanz ergibt somit ihre Menge. Beim Glühen des Rückstandes entweicht das Wasser, frei von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, und durch Abziehen der angewandten Menge Bleioxyd von dem Glührückstande findet man endlich die Schwefelsäure. Die Mengen der letzteren schwankten bei vier Analysen zwischen 59,36 und 60,5, — die des Wassers bei zwei Bestimmungen zwischen 5,7 und 6,52, — die der Untersalpetersäure bei zwei Bestimmungen zwischen 33,33 und 33,7, — die des gesammten Glühverlustes bei zwei Analysen zwischen 39,68 und 40,64, welche Abweichungen dem Verfasser eher durch die nicht völlig gleiche Beschaffenheit des schwer rein zu erhaltenden Präparates als durch die Methode der Analyse bedingt erscheinen. Die Werthe führten zu der Formel $HO, SO_3 + NO_4, SO_3$.

Zu einem abweichenden Resultate in Betreff der Zusammensetzung der fraglichen Krystalle gelangte R. Weber (Monatsberichte der königl. Preuss. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin, Febr. 1862, — Journ. f. prakt. Chem. 85. 423), indem nach seiner Analyse die Krystalle nicht NO_4, sondern NO_3 enthalten und ihnen die Formel $HO, SO_3 + NO_3, SO_3$ zukommt.

Weber stellte das Untersuchungsmaterial auf andere Art dar, nämlich durch Einleiten von trockener schwefliger Säure in überschüssige, abgekühlte rothe rauchende Salpetersäure. Die breiige Masse wurde in dünner Lage auf einen getrockneten Ziegelstein gebracht und damit unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt. — Die Schwefelsäure wurde in der wässerigen Lösung der Substanz mittelst Chlorbaryums, unter Reinigung des geglühten schwefelsauren Baryts durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, bestimmt. Die Wassermenge ermittelte er in der früher von Weltzien (Annal. der Chem. u. Pharm. 115. 216) angewandten Art, indem er die zwischen überschüssige geglühte Magnesia gebrachte Substanz in einem Glasrohre glühte, die Dämpfe über eine 6 Zoll lange Schicht von Kupfer, dann in Chlorcalciumröhren leitete und

deren Gewichtszunahme bestimmte, wobei zu bemerken, dass das Wasser stets etwas Säure enthielt. Die Gesammtmenge des Stickstoffs wurde bestimmt, indem die Substanz in einem gleich vorbereiteten Rohre geglüht, der Stickstoff über Quecksilber aufgefangen und gemessen wurde. Die Menge des Sauerstoffs, welche in der Substanz mehr enthalten war, als in NO_2, ermittelte W., indem er die in Schwefelsäure gelöste Substanz in eine Kochflasche brachte, welche eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung einer gewogenen Menge von Eisenvitriol enthielt, und in welcher die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Nach Entfernung des Stickoxyds wurde das nicht oxydirte Eisen mit Chamäleon bestimmt. Gegen diese Methode lässt sich Nichts einwenden, und die mit Hülfe derselben erhaltenen Zahlen sind in der That für die Sauerstoffstufe des Stickstoffs entscheidend. W. erhielt 5,8, — 5,8, — 6,3 und 6,0. Die Formel $HO, SO_3 + NO_3, SO_3$ verlangt 6,3, während die Müller'sche Formel $HO, SO_3 + NO_4, SO_3$ 11,85 verlangt.

Unter diesen Umständen kann die schon oft behandelte Frage noch immer nicht als erledigt betrachtet werden, es muss vielmehr untersucht werden, ob die verschiedenen Resultate in der analytischen Methode begründet sind, oder ob es verschiedene Verbindungen gibt, von denen die eine NO_3, die andere NO_4 enthält. — Nimmt man an, dass bei dem Glühen des Schwefelsäure und Bleioxyd enthaltenden Rückstandes bei der Müller'schen Analyse reducirende Gase nicht völlig ausgeschlossen waren, so würde sich der niedriger gefundene Gehalt an Schwefelsäure und der höher gefundene Gehalt an Glühverlust erklären lassen, vergleiche Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 62. 381).

Analyse der salpetersauren Salze, welche Oxyde der Schwermetalle enthalten. Claus wandte bei der Analyse des salpetersauren Ruthenbiammiakoxyduls ($2\,N\dot{H}_3\,RuO, NO_5 + 2\,HO$) folgende Methode an, welche er zugleich als eine allgemeine bei der Analyse von Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der Schwermetalle empfiehlt. Die Lösung des abgewogenen Salzes wurde in einem Kölbchen, welches vermittelst Röhrenverbindung mit mehreren kleinen Recipienten communicirte, mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum (aus reinem Aetzbaryt und Schwefelwasserstoff frisch dargestellt) eine Stunde lang in lebhaftem Sieden erhalten, bis die Base vollkommen zersetzt und alles Ammoniak in die mit sehr verdünnter Salzsäure gefüllten Recipienten übergegangen war. Dabei schied sich alles Ruthen als schwarzes Schwefelruthen aus, während die Salpetersäure an Baryt gebunden in Lösung blieb. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages leitete man durch das Filtrat Kohlen-

säure, bis alles überschüssige Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum zersetzt war, erhitzte, filtrirte abermals und fällte den Baryt des Filtrats durch Schwefelsäure. 1 Aeq. BaO SO_3 entsprach 1 Aeq. NO_5. Das Schwefelruthenium wurde zuerst durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von kohlensaurem Baryt befreit, dann getrocknet, mittelst NO_5 in schwefelsaures Ruthenoxyd umgewandelt und diess durch Glühen in reines Ruthenoxyd übergeführt, welches entweder als solches gewogen, oder durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wurde.

Spectralanalytische Ermittelung von Mangan, Kupfer, Borsäure und Fluor, siehe pag. 353 u. f.

III. Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Prüfung des Chloroforms auf Reinheit. Man weiss nach M. Heintz, dass das Chloroform durch Alkalimetalle selbst in der Kochhitze nicht angegriffen wird. M. Hardy (Répertoire de Chim. pur. et appliqu. Mars 1862, pag. 85) schlägt diese Reaction zur Prüfung des Chloroforms auf Reinheit vor. Bleibt ein kleines Stückchen Natriummetall in dem fraglichen Chloroform unangegriffen, so kann man dasselbe nach H. als rein betrachten, enthält aber dasselbe Alkohol oder andere durch Natrium zersetzbare Substanzen, so tritt eine Gasentwickelung ein. In den meisten Fällen besteht das entweichende Gas aus Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd; bei einer Verfälschung mit Holzgeist entweicht ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxydgas. Die Reaction tritt in der Kälte schon fast augenblicklich ein.

Nachweisung von $^1/_{1000}$ Milligrm. Chinin. Nach A. Flückiger (Schweiz. Zeitschrift f. Pharm. Bd. 7 pag. 22) gelingt es, in einer Flüssigkeit durch die bekannte Reaction mit Ammon und Blutlaugensalz noch $^1/_{8000}$—$^1/_{10000}$ Chinin nachzuweisen, und ebensoweit ist auch die Fluorescenz des schwefelsauren Chinins sehr deutlich wahrnehmbar. Versetzt man die Lösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, so kann man die

Fluorescenz noch bemerkbar machen, wenn nur $^1/_{100000}$ Chinin vorhanden ist, sofern man die Lösung, in ein gewöhnliches Reagensrohr gefüllt, dem directen Sonnenlichte aussetzt und ein Blatt schwarzes Papier daran hält. Bei noch grösserer Verdünnung verschwindet die Fluorescenz dem Auge vollständig, es gelingt aber, sie sofort wieder hervorzurufen, wenn man durch eine Linse einen Lichtkegel seitlich oder von oben in die Flüssigkeit fallen lässt. Mit grösster Schärfe macht sich ein blauer Lichtkegel bemerkbar, wenn die Lösung nur $^1/_{200000}$ Alkaloid enthält. Ja, diese Reaction ist so ausserordentlich scharf, dass sie bei recht günstiger Beleuchtung und sorgfältiger Anordnung des Versuchs (stark vergrössernde Loupe, reines, weisses Glas, dunkler Hintergrund) noch bei $^1/_{400000}$ bis $^1/_{500000}$ zu sehen ist. Mit völliger Sicherheit geht sie jedoch nur bis $^1/_{200000}$. In dieser Weise gelingt es aber ganz zuverlässig, 2 bis 4 Tausendstel eines Milligramms Chinin zu erkennen. Aesculin zeigt bekanntlich einen dem Chinin ganz ähnlichen blauen Lichtkegel, Chlorophyll dagegen einen rothen.

Ueber die Prüfung des schwefelsauren Chinins. M. Roger (Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. 41, pag. 204) fand, dass zu der Prüfung des schwefelsauren Chinins nach der bekannten Liebig'schen Methode 10 Grm. reiner, alkoholfreier Aether nicht genügend sind, um das aus einem Grm. schwefelsaurem Chinin durch Ammon gefällte Chinin zu lösen, und bemerkte ferner, dass bald die ganze Flüssigkeit sich in eine gallertartige Masse verwandelte. — Nach den von Roger angestellten Versuchen muss man bei dieser Probe, wenn man reinen, alkoholfreien Aether verwenden will, auf 1 Grm. schwefelsaures Chinin 25 Grm. Aether nehmen, oder 10 Grm. eines Aethers, dem 2 Proc. Alkohol von 90° zugesetzt sind. Der gewöhnliche Aether des Handels darf daher zu dieser Probe nicht direct benutzt werden, da er immer mehr oder weniger bedeutende Mengen von Alkohol enthält. — Vergl. hierzu pag. 150 dieses Jahrgangs.

Reactionen des Syringins. A. Kromayer (Archiv d. Pharmac. Bd. 109, pag. 18) erhielt aus der Rinde der Syringa vulgaris ein Glycosid, dem er den Namen Syringin gegeben. Der Körper krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen, durchsichtigen, oft über $^1/_2$ Zoll langen Nadeln, die je nach der Concentration entweder verworren oder sternförmig gruppirt sind. Es ist geschmacklos und völlig neutral. Bei 115° C. verliert es Krystallwasser, die Nadeln werden undurchsichtig, schmelzen aber erst bei 212° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Eine sehr charakteristische Reaction gibt es mit con-

centrirter Schwefelsäure. Bringt man nämlich zu einer wässerigen oder alkoholischen Syringinlösung ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll dunkelblau; bei grösserem Zusatz von Schwefelsäure geht die blaue Farbe in ein herrliches Violett über. Lässt man die blaue Flüssigkeit längere Zeit stehen, so scheiden sich nach und nach blaue Flocken aus, verdünnt man hingegen mit Wasser, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von graublauen Flocken. Letztere lösen sich mit schön kirschrother Farbe in Alkohol, ebenso auch in Ammon; beim Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft nimmt der Farbenton zu. Concentrirte Salzsäure löst das Syringin farblos, beim Erhitzen zum Sieden scheiden sich blaue Flocken aus, während die Flüssigkeit eine schön hell violettrothe Farbe annimmt. Concentrirte Salpetersäure löst das Syringin augenblicklich mit tief blutrother Farbe auf. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure scheiden sich zähe Flocken von Syringenin aus, während die Lösung gährungsfähigen Zucker enthält.

Empfindliche Reaction auf Anilin. M. Letheby (Répertoire de Chim. pure et appliquée. Mars 1862, pag. 79) hat gefunden, dass der Sauerstoff im statu nasc. das beste und empfindlichste Reagens auf Anilin ist, wodurch selbst noch Spuren durch sehr intensive Färbungen entdeckt werden können. Breitet man einen einzigen Tropfen einer Lösung von 1 Th. Anilin in 1000 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 Th. SO^3, HO und 7 Th. HO) auf eine Platinplatte, die mit dem positiven Pol eines einzigen Bunsen'schen Elements verbunden ist, aus und berührt darauf den Tropfen mit dem negativen Poldraht, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine intensiv blaue Farbe an, die allmählich in Violett, endlich in Roth übergeht. Einen halben Milligramm Anilin kann man auf diese Weise mit grösster Leichtigkeit erkennen.

Strychnin, in ähnlicher Weise behandelt, liefert ebenso eine violette Färbung, allein das Strychnin muss dazu nothwendig in concentrirter Schwefelsäure gelöst sein, während das Anilin, in verdünnter Säure gelöst, schon diese Reaction gibt. — Die angeführte Reaction soll nach Letheby viel empfindlicher sein als die, welche saures chromsaures Kali, Braunstein etc. mit Anilin geben.

Ueber die Verfälschungen der ätherischen Oele. Nach Bolley (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Série, Tome 41, pag. 453) sind die hauptsächlichsten Stoffe, mit welchen die ätherischen Oele verfälscht werden, Alkohol, fette Oele, harzige Körper, sowie ätherische Oele selbst von geringem Werthe, wie Terpentinöl, Rosmarinöl etc. etc.

1. Auf Alkohol prüft man, indem man das ätherische Oel mit Wasser in einem graduirten Cylinder schüttelt und darauf einige Zeit der Ruhe überlässt. Bei Gegenwart von Alkohol verringert sich das ursprüngliche Volum des Oels, während das des Wassers zunimmt.

M. Borsarelli bringt das fragliche Oel in ein graduirtes Gefäss, setzt kleine Stückchen von trockenem Chlorcalcium zu, verschliesst und erwärmt 4 — 5 Minuten im Wasserbade unter häufigem Umschütteln. Das Chlorcalcium löst sich in dem Alkohol auf und verringert dadurch die Oelschicht. Bei kleinen Mengen von Weingeist wird es nur feucht oder teigig, während es in reinen Oelen unverändert bleibt. — In derselben Weise prüft Bernouilli, ersetzt aber das Chlorcalcium durch Stückchen von essigsaurem Kali. — Man kann auch das fragliche Oel mit Olivenöl schütteln, wodurch ersteres gelöst wird, während der Alkohol oben auf schwimmt.

2. Seifenspiritus ist leicht an dem Schaume zu erkennen, der sich beim Schütteln bildet. Auf Zusatz einer Säure werden die Fettsäuren ausgeschieden, und in der unter dem Oel sich ansammelnden Flüssigkeit findet man das mit der zugesetzten Säure verbundene Alkali der Seife.

3. Fette Oele verdicken ein wenig die ätherischen Oele und bewirken, dass sich beim Schütteln an der Oberfläche leicht Luftblasen bilden. — Ein reines ätherisches Oel löst sich in dem achtfachen seines Gewichts Alkohol (0,823 = 40 Baumé), während das etwaige fette Oel unangegriffen bleibt und sich trennt, vorausgesetzt dass es nicht Ricinusöl ist, welches bekanntlich von Alkohol gelöst wird. — Nach dem Verdunsten auf weissem Papier bleibt bei Gegenwart eines fetten Oels der bekannte Fettfleck.

4. Harzige Stoffe lassen nach dem Verdunsten auf Papier ebenfalls einen, aber in Alkohol löslichen Fettfleck, während die Flecken von fetten Oelen durch Alkohol nicht angegriffen werden.

5. Die Verfälschung mit anderen billigeren ätherischen Oelen ist nicht immer leicht zu entdecken. Man weiss, dass einige Oele sauerstofffrei, andere sauerstoffhaltig sind, und nach Hope kann man sich leicht auf folgende Weise von der Ab- oder Anwesenheit des Sauerstoffs überzeugen. Ein stecknadelknopfgrosses Stückchen bei 100° C. getrocknetes Nitroprussidkupfer übergiesst man in einem Proberöhrchen mit mehreren Tropfen des fraglichen Oels, erhitzt während einiger Minuten zum Kochen und lässt dann absitzen. Ist das Oel sauerstofffrei, wie z. B. Terpentinöl, so ist der Niederschlag grün oder blaugrün, während das überstehende Oel farblos oder schwach gelb erscheint. In sauerstoffhaltigen Oelen aber wird das Nitroprussidkupfer schwarz, grau oder braun, und das Oel nimmt eine viel dunklere gelbbraune oder grünbraune Färbung an.

Orangen-, Citronen-, Wachholder- und Sadebaumöl verhalten sich wie Terpentinöl, während Kümmel-, Fenchel-, Lavendel-, Pfeffermünz-, Melissen-, Majoran-, Salbey-, Wermuth-, Wurmsamen-, Cajeput-, Sassafras- und Rautenöl Sauerstoff enthalten.

6. Das Neroliöl ist häufig versetzt mit Nér. petit grain. Man erkennt diese Verfälschung, indem man in das Oel ein Stückchen Zucker taucht und dieses darauf in Wasser löst. Bei Gegenwart von Nér. petit grain bekommt das Wasser einen bitteren Geschmack.

7. Zur Erkennung von Terpentinöl im Steinöl zerreibt man einige Tropfen mit wenig Wasser und einem Stückchen Jodkalium. Die wässerige Lösung wird sogleich gelb und häufig orange, wenn Terpentinöl zugegen ist, während die Reaction bei reinem Steinöl ausbleibt. Man soll hierdurch noch $^1/_{30}$ Terpentinöl im Steinöl entdecken können.

9. Das ätherische Bittermandelöl des Handels ist häufig verfälscht mit Nitrobenzol. Nach Maisch lässt sich diese Verfälschung durch Behandlung mit einer alkoholischen Kalilösung entdecken, wodurch das reine Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt wird, während das Nitrobenzol in ein dunkelbraunes, in Alkohol und Aether unlösliches Harz übergeht, welches sich allmählich in gelbe Krystalle verwandelt, die Zinin Azoxybenzid genannt hat.

Zur Prüfung löst man etwa 1 Grm. des verdächtigen Oels in 8 Grm. Alkohol, setzt 1 Grm. Kalihydrat hinzu und erwärmt so lange, bis ungefähr $^2/_3$ des Alkohols verdampft sind. War das Bittermandelöl rein, so ist die Flüssigkeit braungelb gefärbt, mischbar mit Wasser und frei von jedem krystallinischen Absatz. Enthält dagegen das Oel Nitrobenzol, so erhält man ein braunes, hartes Harz, welches in der wenig gefärbten alkalischen Flüssigkeit schwimmt und dessen Menge sich nach dem vorhanden gewesenen Nitrobenzol richtet.

Zur Nachweisung des Traubenzuckers. Mulder benutzt bekanntlich den Indigocarmin als Reagens auf Traubenzucker, indem er die auf Zucker zu prüfende Lösung schwach mit Indigocarmin färbt, zum Kochen erhitzt und darauf einige Tropfen einer kohlensauren Natronlösung bis zur alkalischen Reaction hinzufügt. Bei Gegenwart von Zucker tritt, je nach dem mehr oder weniger richtig getroffenen Verhältniss zwischen Zucker und Indigo, Violettfärbung oder gänzliche Reduction des letzteren ein. A. Vogel (Neues Repertorium f. Pharm. Bd. 11, pag. 62) fand nun, dass eine Lösung von Rohrzucker, in der angegebenen Weise behandelt, ebenfalls eine Entfärbung oder wenigstens eine sehr bemerkbare Farbenveränderung des Indigos hervorbringt. Vogel glaubt, dass die freie

Säure des Indigocarmins bei längerem Kochen vor dem Zusatz des kohlensauren Natrons einen Theil des Rohrzuckers in Fruchtzucker umwandele, und anstatt einfach diese freie Säure zuvor abzustumpfen, ersetzt Vogel die Indigolösung durch Lackmustinktur. Vergleichende Proben mit Trauben- und Rohrzucker ergaben, dass ersterer die Lackmustinktur sehr schnell entfärbt, letzterer dagegen auch bei längerem Kochen keine entfärbende Wirkung darauf ausübt. — An Empfindlichkeit steht jedoch, wie ich gefunden, die Lackmustinktur der von Mulder vorgeschlagenen Indigolösung weit nach. Nach den von mir angestellten Versuchen gelingt die Reaction in folgender Weise ausgeführt leicht und sicher und hat auch einen ziemlich hohen Grad von Empfindlichkeit. Die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit färbt man mit neutraler Indigolösung schwach blau, setzt eine Lösung von kohlensaurem Natron tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt einige Secunden zum Kochen. Sieht man jetzt durch die Flüssigkeit nach einer weissen Wand, so bemerkt man bald, wenn man jede Bewegung der Flüssigkeit vermeidet, dass das Blau allmählich in Violett übergeht, welches endlich einer gelben Nüance weicht. Beim Bewegen der Mischung wird durch die Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sehr bald die violette und endlich auch die blaue Farbe wieder eintreten, die in der Ruhe meistens zum zweiten Mal in Gelb übergeht. — Es lässt sich in dieser Weise noch 0,5 Milligrm. Traubenzucker mit Leichtigkeit in 5 CC. Flüssigkeit nachweisen, allein diese Verdünnung scheint mir auch die Grenze der Empfindlichkeit zu sein, während die Fehling'sche Reaction, lege artis angestellt, noch mit aller Sicherheit 0,2 Milligrm. Zucker in 5 CC. Flüssigkeit entdecken lässt.

Ueber die Erkennung von Farbstoffen in ihren Gemischen. Die von Schönbein (siehe diese Zeitschrift 1862, pag. 212) angegebenen Trennungswirkungen durch Papier hat F. Goppelsröder (Poggd. Annal. 115, pag. 487) zur Trennung verschiedener Farbstoffe benutzt. Unter den bis jetzt von G. untersuchten Stoffen zeichnet sich besonders die Pikrinsäure aus. Sie wandert in dem Filtrirpapier mit der grössten Leichtigkeit und lässt sich dadurch in Mischungen mit andern Farbstoffen, die nicht so leicht wandern, erkennen.

Mischt man eine wässerige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen des Curcumafarbstoffes, so kann man durch jenes einfache Mittel, durch das Eintauchen eines Streifens Filtrirpapiers (1—2 Linien, und Warten bis derselbe etwa 1 Zoll hoch durch Capillarität benetzt ist) in die Mischung beider Farbstoffe, diese mit Leichtigkeit neben einander erkennen. Schon das Auge zeigt eine deutliche Trennung an; um sich aber vollends zu

überzeugen, taucht man den Streifen in verdünnte Kalilauge; es verschwindet darin die Pikrinsäureschicht, während sich die Curcumaschicht braun färbt. — Natürlich scheiden sich beide Körper nicht absolut vollständig, es sind in den untersten Schichten immer auch geringe Mengen von denjenigen Stoffen, die durch ein grösseres Wanderungsvermögen bis in die obersten Schichten gegangen sind.

Ein zweiter Versuch mit Pikrinsäure ist folgender: Mischt man eine wässerige Lösung derselben mit einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure, so erhält man eine schön grüne Flüssigkeit. Ein eingetauchtes Papier zeigt je nach Umständen vier oder drei Schichten. War die Flüssigkeit von rein grüner Farbe, so bilden sich vier Schichten; die unterste ist gross und grünlich, darüber eine viel kleinere von rein gelber Farbe, dann eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet (leicht durch einen Tropfen Lackmustinktur zu erkennen) und endlich die vierte, nur reines Wasser enthaltend. — Enthält die Mischung nur wenig Pikrinsäure und viel Indigo, so entstehen nur drei Schichten; eine untere von stark blaugrüner Farbe und von ziemlicher Ausdehnung, eine mittlere von rein gelber Farbe und endlich eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet. — Ein Gemisch von Murexid- und Pikrinsäurelösung lässt sich mit Leichtigkeit erkennen. Enthält die Lösung nur wenig Pikrinsäure, so erscheint eine unterste grosse purpurrothe, eine kleine mittlere gelbe Schicht und darüber reines Wasser. Enthält die Mischung dagegen nur wenig Murexid und sehr viel Pikrinsäure, so entstehen auch drei Schichten; die Pikrinsäureschicht ist jedoch grösser und die untere ist nicht mehr purpurroth, sondern von stark gelbröthlicher Farbe.

Wie in einem Gemenge von Murexid, lässt sich die Pikrinsäure auch in einem Gemische mit Fuchsin erkennen. — Die rosenrothe Farbe des gewöhnlichen harzartigen Fuchsins unterscheidet sich von derjenigen des krystallisirten durch einen etwas gelblichen Ton, den man nothwendig von der Gegenwart eines gelben Farbstoffs herleiten muss. Der einzige gelbe Farbstoff, den man bis jetzt aus dem Steinkohlentheer dargestellt hat, ist die Pikrinsäure. Es lässt sich in der That nach G. die Pikrinsäure in dem rothen Fuchsin des Handels mittelst der neuen analytischen Methode sehr leicht nachweisen.

Krystallisirtes, chemisch reines Fuchsin, in Alkohol gelöst, ertheilt einem einige Linien tief eingetauchten Papierstreifen nach einigen Minuten vier Schichten. Die oberste ist farblos und enthält Alkohol, die andern drei bestehen aus verschieden stark gefärbten, reinen, fuchsinrothen Nüancen, vom hellern Rosa durch Dunkelrosa hindurch bis zum stärksten Dunkelroth, welches letztere die mittlere Schicht bildet. Löst man aber

in dieser Flüssigkeit auch nur eine Spur Pikrinsäure auf, so erhält man ein Farbenbild von ganz anderem Aussehen. Es bilden sich dreierlei Arten von Schichten: 1. rosenroth und dunkelroth gefärbt, 2. farblose Schichten und 3. eine schmale, schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure man zumischt, desto grösser wird die gelbe Pikrinschicht, desto kleiner die blaurothe Fuchsinschicht.

Ganz so wie ein künstliches Gemisch von Pikrinsäure und reinem Fuchsin verhalten sich nun auch die verschiedenen rohen Fuchsinsorten des Handels. In Alkohol gelöst und geprüft bemerkt man bei allen ausser der rothen, bei den einen mehr, bei den andern weniger, eine gelbe Zone, die G. für eine Pikrinsäureschicht erklärt, ohne jedoch weitere Beweise zu liefern.

In derselben Weise gelang es ihm, in dem blauen, aus Steinkohlentheer dargestellten s. g. Azulin einen rosenrothen Farbstoff, den G. für Fuchsin hält, nachzuweisen.

Eine alkoholische Azulinlösung gab vier Schichten: eine blaue, eine violette, eine rosenrothe und eine farblose, die nur Alkohol enthielt. Taucht man abwechselnd ein grösseres Stück Filtrirpapier längere Zeit in eine alkoholische Azulinlösung einige Linien weit ein, und löst man dann die einzelnen Schichten für sich allein in Alkohol auf, um wiederum in die entstandenen Lösungen einzutauchen und die verschiedenen Schichten hernach in Alkohol zu lösen etc., so gelangt man endlich dahin, sowohl von der blauen als rosenrothen Farbe so viel zu erhalten, dass man damit kleine Seidenstränge zu färben im Stande ist. Die so erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth; die blauen sind sehr schön blau und frei von dem violetten Stich, den alle mit Azulin des Handels gefärbte Seide zeigt und welchen fortzuschaffen die Seidenfärber, trotz aller Anstrengungen, nur durch die langwierigsten Operationen, und auch dann nur theilweise, im Stande gewesen sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das neue Verfahren, verbunden mit einer passenden Anwendung ausgewählter charakteristischer Reactionen auf die verschiedene Zonen bildenden Farbstoffe, uns ein Mittel an die Hand geben wird, in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur gemischter Farbstofflösungen zu gewinnen.

Auch zur Entdeckung von Pikrinsäure im Biere, von verschiedenen Farbstoffen im Wein lässt sich ein Nutzen aus dem Verfahren ziehen, worüber G. später Beweise mitzutheilen verspricht.

Alle von G. ausgeführten Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur gemacht; die Papierstreifen blieben 13 Minuten in den Flüssigkeiten.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Zur Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd. Anderson hat oft Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen (Anthracen etc.) mit chromsaurem Bleioxyd der Wasserstoff beträchtlich zu gross erhalten wird. Anderson schrieb diess zuerst Verunreinigungen des chromsauren Bleioxyds zu, aber Analysen mit eigens dafür dargestelltem, ganz reinem Material ergaben denselben Ueberschuss an Wasserstoff. Was kann die Ursache hiervon sein? (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, pag. 300.)

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Modificationen zur Titrirung des Chinins. Nach Glenard und Guillermond bestimmt man den Chiningehalt der Chinarinden bekanntlich in der Weise, dass man mit Aetzkalk das Chinin in Freiheit setzt und darauf die Mischung mit Aether behandelt, welcher nur Chinin löst und die übrigen Stoffe zurücklässt. Das in die ätherische Lösung übergegangene Chinin wird endlich maassanalytisch mit titrirter Schwefelsäure und Aetzammon gemessen. Guillermond (Journ. de Pharm. et de Chim. Tome 41, pag. 40) gibt nun folgende Veränderungen des ursprünglichen Verfahrens an:

1. Die Schwefelsäure wird durch Oxalsäure ersetzt. 4,086 Grm. krystallisirter, lufttrockener, gepulverter und noch zwischen Papier gepresster Oxalsäure werden zum Liter gelöst. Diese Lösung ist in der Wirkung der früher von G. gebrauchten Schwefelsäure (3,02 Grm. im Liter) äquivalent.

2. Die Ammonflüssigkeit ersetzt G. durch eine alkoholische Kali- oder Natronlösung.

3. Zur Entdeckung des Sättigungspuncts ersetzt G. die früher von ihm benutzte Fernambuktinktur durch einen Auszug von St.-Marthaholz, dessen Farbstoff durch die kleinste Spur eines Alkalis sogleich in ein sehr intensives Roth übergehen soll, ohne, was allerdings von besonderer Wichtigkeit ist, zuvor andere Nüancen zu durchlaufen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Morphiums im Opium. M. Guibourt liefert (Journ. de Pharm. et de Chimie 3. Série Tom.

XLI. pag. 5 etc.) eine ausführliche Untersuchung der verschiedenen Opiumsorten des Handels und bespricht zuvor die gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Morphiums. Leider ist eine wirklich expeditive Methode bis jetzt nicht da, und der Verfasser benutzte daher zuerst das von ihm vorgeschlagene Verfahren, wonach das durch kaltes Wasser aus 20 — 30 Grm. Opium erhaltene Extract wieder in kaltem Wasser gelöst, und durch einen geringen Ueberschuss von Ammon das Morphium aus der filtrirten Flüssigkeit gefällt wird. Nach 36 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn zuerst mit kaltem Wasser, darauf mit Alkohol von 40 oder 50 Proc. aus und behandelt den Rückstand schliesslich mit siedendem Alkohol von 85 Proc. Nach dieser Methode soll man nach G. das Morphium krystallisirt, wenig gefärbt und beinahe völlig frei von Narcotin erhalten. Die Methode dauert bei 20 — 30 Grm. Opium nicht länger als die übrigen und liefert nach G. gute Resultate.

Nach dem von Guillermond angegebenen Verfahren nimmt man 15 Grm. Opium, zerreibt dieses in einem Mörser mit 60 Grm. Alkohol von 71 Proc., bringt die Mischung auf Leinen, drückt aus und behandelt den Rückstand weiter mit 40 Grm. desselben Alkohols. Die vereinigten Auszüge giesst man in ein Gefäss, in dem sich bereits 4 Grm. Ammon befinden. Nach 12 Stunden hat sich das Morphium in ziemlich grossen harten Krystallen an der Glaswand abgesetzt, das Narcotin darüber, in feinen, weissen, perlenmutterglänzenden, leichten Nadeln. Die Trennung bewirkt man durch Vertheilen des gesammten Niederschlags in Wasser, welches etwa mit ausgeschiedenes mekonsaures Ammon löst und das Narcotin suspendirt hält, während sich das Morphium absetzt. M. Reveil hat schon seine Bedenken gegen diese letzte Methode ausgesprochen; nach ihm ist die Quantität Alkohol zur Erschöpfung des Opiums nicht ausreichend, 12 Stunden zur vollständigen Krystallisation des Morphiums nicht genügend und endlich die mechanische Trennung des Narcotins durch Wasser unvollständig, ja häufig unmöglich. Guibourt setzt noch hinzu, dass es sehr schwer sei, 15 Grm. Opium in 60 Grm. Alkohol zu vertheilen und diese Mischung in einem Seihetuch auszudrücken, ohne einen erheblichen Verlust zu erleiden.

Wenn dessenungeachtet das Verfahren von Guillermond häufig annähernde Resultate liefert, so kommt diess nach G. wohl daher, dass zwei Fehler, auf der einen Seite ein Verlust an Substanz und auf der anderen eine Vermehrung, verursacht durch beigemengtes Narcotin etc., sich gegenseitig compensiren. — Guibourt gibt nun zu der von ihm

angegebenen quantitativen Bestimmung des Morphiums weitere Bemerkungen.

1. G. glaubt nicht, dass durch Austrocknen des Opiums im Wasserbade der Gehalt an Morphium sich verringere, aber man hat dann den Vortheil mit gepulvertem Opium arbeiten zu können, welches man in einer Flasche mit seinem 4fachen Gewicht Alkohol übergiesst. Man kann kalt oder warm operiren, allein im letzteren Falle lässt man das Gemisch wieder erkalten und zum Absetzen des Wachses, Harzes und eines Theils des Narcotins wenigstens 24 Stunden stehen. Die vollständig geklärte Tinktur zieht man mit einer Pipette ab, bringt den Rückstand mit etwas Weingeist auf ein Tuch und wäscht ihn noch mit Weingeist nach.

2. Die vereinigten Auszüge werden in einem Glase mit Ammon gefällt. G. legt kein Gewicht darauf, ob man das Ammon zu dem weingeistigen Auszug giesst oder umgekehrt, hält es aber für nothwendig, Ammon nicht nur bis zur genau neutralen Reaction der Flüssigkeit, sondern bis zum deutlichen Ueberschuss zuzusetzen, da im ersteren Falle das Morphium sich leicht theilweise als mekonsaures Salz niederschlägt. Den Ueberschuss von Ammon lässt man durch Stehen an der Luft verdunsten, so dass etwa dadurch gelöstes Morphium sich wieder ausscheidet.

3. G. wäscht das gesammelte Morphium nicht sogleich mit Wasser, welches darauf harzige in dem Weingeist gelöste Stoffe niederschlägt, aus, sondern zuerst mit wenig Weingeist von 50 Proc., darauf mit Alkohol von 40 Proc. und endlich mit Aether, wodurch die Krystalle von einer klebrigen Masse befreit werden, sodass sie sich leicht vom Filter trennen und pulvern lassen. Darauf unterwirft man das gepulverte Morphium einer gründlichen Behandlung mit Aether, um es vom Narcotin zu befreien.

4. Bei dieser letzten Behandlung bleibt aber nicht allein Morphium zurück, sondern wie G. gefunden auch mekonsaurer Kalk, welcher im Opium als saures Salz enthalten, in 70 procentigem Alkohol löslich, durch Ammon aus dieser Lösung aber als neutrales Salz gefällt wird. Man muss daher den mit Aether erschöpften Rückstand mit kochendem Alkohol von 90 Proc. ausziehen, und nur den dadurch gelösten Theil als Morphium in Rechnung bringen. Ist aber diese alkoholische Lösung noch gefärbt, wie es namentlich bei sehr altem Opium der Fall ist, so muss man das Morphium krystallisiren lassen und nur das in hinlänglichem Zustande der Reinheit erhaltene berechnen.

5. G. zieht es endlich noch vor, nicht das zu prüfende Opium direct der Behandlung mit Weingeist zu unterwerfen, sondern zuvor ein wässeriges Extract darzustellen und dieses mit 70—80 procentigem Alkohol zu behandeln etc. Das so erhaltene Morphium lässt sich viel leichter reinigen.

6. Von Einigen wird der Aether für ein sehr unvollständiges Mittel gehalten, um das Morphium von Narcotin zu befreien, und G. fand auch, dass reiner Aether nur geringe Mengen von reinem Narcotin zu lösen vermag, allein die dem Morphium immer beigemischten pechartigen Stoffe scheinen nach G. die Löslichkeit des Narcotins in Aether bedeutend zu erhöhen. G. räth schliesslich an, grosse Mengen von Aether anzuwenden, die sich ja leicht durch Destillation fast ohne Verlust wieder erhalten lassen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure neben einander und neben anderen Säuren. Guido Schnitzer (Dingler's polytechn. Journ. 164. pag. 132) gründet auf die Schwerlöslichkeit des sauren weinsteinsauren Kalisalzes in Citronensäure eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Weinsteinsäure neben unorganischen und organischen Säuren, sowie ein Verfahren zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Weinsteinsäure und Citronensäure in beliebigen Gemengen beider Säuren.

I. Bestimmung der Weinsteinsäure neben anderen Säuren.

Die dunkelbraune Mutterlauge, welche nach dem letzten Auskrystallisiren der Weinsteinsäure zurückbleibt, und welche bekanntlich häufig zur Untersuchung und Werthbestimmung gelangt, enthält ausser Eisen-, Thonerde- und Bittererdesalzen hauptsächlich Schwefelsäure und Weinsteinsäure. Um hierin die letztere mit möglichster Schärfe zu bestimmen, bringt Sch. zu einer abgewogenen Menge der Flüssigkeit unter Erhitzen Kalilauge oder Pottaschenlösung bis zur vollständigen Neutralisirung der Säuren; sind dabei Metalloxydniederschläge in der Flüssigkeit entstanden, so wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Erkalten wird dem neutralen oder schwach alkalischen Filtrat so lange Citronensäure zugesetzt, bis kein Niederschlag von Weinstein in der Flüssigkeit mehr entsteht. Dena usgeschiedenen Weinstein sammelt man auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht ihn mit Weingeist aus, trocknet bei 100° und wägt. — Statt den Niederschlag zu trocknen und zu wägen kann natürlich ebenso gut sein Gehalt an Weinsteinsäure durch titrirte Natronlauge bestimmt werden.

II. Quantitative Trennung von Weinsteinsäure und Citronensäure.

Bei der Trennung der Weinsteinsäure von der Citronensäure müssen nach den gewöhnlichen Methoden aus der fraglichen Flüssigkeit zuvor diejenigen Stoffe entfernt werden, die durch Kali oder Kalk unlöslich niedergeschlagen werden könnten. Dann bringt man zu einer abgewogenen Menge der Flüssigkeit so lange Kali- oder Pottaschenlösung, als noch ein Niederschlag entsteht. Daneben wird sich etwas citronensaures Kali bilden, welches in Lösung bleibt. Der Weinsteinniederschlag wird nach I. gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen, oder mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerth titrirt. Das Filtrat mit dem alkoholischen Waschwasser dient zur Bestimmung der Citronensäure. Hat man mit kohlensaurem Kali den Weinstein abgeschieden, so kocht man zuerst bis zur gänzlichen Entfernung der Kohlensäure, setzt darauf, unter fortwährendem Kochen und Eindampfen zu grösserer Concentration, etwas Chlorcalcium zu, um die Spur von citronensaurem Kali, die sich bei der ersten Operation gebildet hat, zu zersetzen, und fällt schliesslich mit Kalkwasser in geringem Ueberschuss. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag von citronensaurem Kalk, der heiss abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Der reine citronensaure Kalk wird nun entweder getrocknet und gewogen (258 Th. citronensaurer Kalk entsprechen 192 Th. krystallisirter Citronensäure) oder man bestimmt den Kalkgehalt des Niederschlags und berechnet daraus die Citronensäure, wovon 1 Aeq. an 3 Aeq. Kalk gebunden war. — Schnitzer gibt an, mit Gemischen von abgewogenen Mengen reiner Citronensäure und Weinsteinsäure nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate erhalten zu haben, belegt aber seine Angabe leider mit keiner einzigen Zahl, was man bei der Publication einer neuen Methode niemals unterlassen sollte, damit sich jeder gleich selbst über den Werth des Verfahrens sein Urtheil bilden kann.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Cochenilletinktur und ihre Anwendung in der Alkali- und Acidimetrie. C. Luckow (Journ. f. prakt. Chem. 84. 424) empfiehlt die Cochenilletinktur als Indicator bei alkalimetrischen und acidimetrischen Arbeiten. Sie ist nach dem Verfasser ein weit empfindlicheres Reagens als die Lackmustinktur, lässt daher die Erkennung des Sättigungspunktes bei sehr verdünnten Flüssigkeiten zu und hat vor der Lackmustinktur namentlich den Vorzug, dass Kohlensäure, sowie Schwefelwasserstoff, auf die bei Gegenwart eines Alkalis oder einer alkalischen Erde eintretende Farbenveränderung ohne Einfluss ist. Der rothe Farbstoff der Cochenille ist nämlich eine Säure, die Carminsäure, welche zu den Alkalien und alkalischen Erden eine grössere Verwandtschaft hat als die Kohlensäure, deren Salze jedoch von den in der Alkalimetrie benutzten stärkeren Säuren, selbst bei sehr grosser Verdünnung derselben, leicht zersetzt werden. — Die Bereitung der Tinktur ist folgende: Man digerirt etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit $^1/_4$ Liter einer Mischung aus 3—4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und unter häufigem Umschütteln und filtrirt dann die Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier. Die Tinktur hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut. Sie hat eine tief rubinrothe Farbe, die bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirten Wasser in Orange, dann in Gelborange übergeht. Bei Gaslicht erscheint Letzteres fast farblos. Die Tinktur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalischen Erden, sowie der kohlensauren Salze derselben, carminroth bis violett-carminroth, — die Lösungen der starken Säuren und der sauren Salze derselben orange bis gelborange.

Concentrirte Salpetersäure, sowie concentrirte alkalische Flüssigkeiten entfärben die Tinktur nach kurzer Zeit; Chlor, Brom und Jod, sowie deren Sauerstoffsäuren, zerstören fast sofort, — verdünnte saure und alkalische Flüssigkeiten dagegen bewahren ihre orangegelben oder carminrothen Färbungen Tage lang.

Zur Charakteristik der Empfindlichkeit mögen folgende Angaben dienen: Einige Tropfen Tinktur zeigen in filtrirtem Regenwasser den Ammongehalt und in (eisenfreiem) Brunnenwasser den Kalkgehalt sofort durch carminrothe Färbung an. 1 Th. Ammoniak lässt sich auf diese Art in 200000 Theilen Wasser entdecken, — 100 Theile destillirtes Wasser, mit Cochenilletinktur schwach orange gefärbt, wurden durch 0,2 CC. Brunnenwasser (welches in 1000 Theilen 3,6 Theile kohlensaure alkalische Erden — auf kohlensauren Kalk berechnet — enthielt) deutlich carminroth, somit trat die Reaction in einer Flüssigkeit ein, welche nur 1 kohlensauren Kalk, auf 1,430,000 Wasser enthielt. — Uebergiesst man einige Körnchen gepulverten Marmor mit etwas verdünnter Tinktur, so färbt sich bei ruhigem Stehen die unterste Schicht der Flüssigkeit deutlich carminroth, beim Umschütteln nimmt die ganze Flüssigkeit schnell diese Farbe an. Die Carminsäure zersetzt eine geringe Menge kohlensauren Kalk, und das neugebildete Kalksalz bringt die genannte Reaction hervor. Auf diese Weise lassen sich in fein gepulverten Mineralien, z. B. in Thon, die geringsten Mengen kohlensaurer alkalischer Erden nachweisen.

Da die Empfindlichkeit der Cochenille-Reaction eine sehr grosse ist, so kann man den zu alkalimetrischen und acidimetrischen Zwecken dienenden Flüssigkeiten — der Säure wie dem Alkali — eine weit grössere Verdünnung geben, als bei Anwendung von Lackmustinktur. Ausserdem hat man die grosse Annehmlichkeit, die Probeschwefelsäure ohne Weiteres auf eine Lösung von reinem kohlensauren Natron von bekanntem Gehalte stellen zu können.

Vorzügliche Dienste leistet nach dem Verfasser die Cochenille-Tinktur bei direkter Bestimmung des kohlensauren Kalks (und der kohlensauren Magnesia) in Brunnenwasser. Derselbe wandte eine Schwefelsäure an, von der 1 CC. 0,01017 Grm. kohlensauren Kalk sättigte. Welche Uebereinstimmung die erhaltenen Resultate zeigten, erhellt aus folgenden Zahlen:

Es erforderten von

	Brunnen I.	Brunnen II.
500 CC.	17,7 CC. Säure	16,8 CC. Säure.
250 CC.	8,85 CC. Säure	8,4 CC. Säure.
100 CC.	3,55 CC. Säure	3,4 CC. Säure.
10000 CC. Wasser enthielten somit kohlensauren Kalk.	3,6 Grm.	3,416 Grm.

Eigens angestellte Versuche zeigten, dass die so erhaltenen Resultate mit denen genau übereinstimmten, welche man erhielt durch Bestimmung des Kalks im Ganzen und Abziehen des an Schwefelsäure gebundenen und als Chlorcalcium vorhandenen, soferne der Gehalt des Wassers an kohlensaurer Magnesia nur gering war. — Enthält ein Wasser kohlensaures Eisenoxydul neben kohlensauren alkalischen Erden, so nimmt es bei Zusatz der Tinktur violette Färbung an. Beim Zutröpfeln von verdünnter Säure verschwindet dieselbe und macht einer schmutzig-violett-carminrothen Platz, sobald sich etwas Eisenoxydsalz gebildet hat. Um in solchen Wassern den kohlensauren Kalk zu bestimmen, lasse man erst durch mässige Lufteinwirkung das Eisenoxydul sich oxydiren und als Oxydhydrat abscheiden, was bei vorsichtiger Behandlung gelingt, ohne dass sich gleichzeitig kohlensaurer Kalk ausscheidet.

Ich habe einige Versuche mit Cochenilletinktur angestellt und kann die Resultate des Verfassers nur bestätigen; die Uebereinstimmung der Zahlen, welche ich bei grösserer und kleinerer Verdünnung, stärkerer und schwächerer Färbung mit Cochenilletinktur erhielt, liessen nichts zu wünschen übrig.

Anhangsweise bemerke ich, dass sich nach Luckow (a. a. O. Seite 427) die Cochenilletinktur auch zur Entdeckung von Thonerdesalzen eignet. Fügt man sie nämlich zu einer Thonerdesalzlösung, z. B. zu Alaunlösung, so entsteht kurze Zeit nach dem Umschütteln eine schön carminroth gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von etwas Salz- oder Schwefelsäure erst nach etwa einer Stunde in eine orangegefärbte übergeht. Bringt man jedoch vor Zusatz der Tinktur etwas verdünnte Säure zur Alaunlösung, so erhält man sogleich eine orangegefärbte Lösung. Es lassen sich auf diese Weise nach dem Verfasser die geringsten Mengen löslicher Thonerdesalze oder in alkalischen Flüssigkeiten gelöstes Thonerdehydrat durch eine farbige Reaction nachweisen, wenn man nur darauf achtet, die Tinktur vor dem Ansäuern zu den Lösungen zu setzen.

Meine Erfahrungen stimmen in dieser letzteren Beziehung mit denen Luckow's nicht ganz überein. Wohl lassen sich geringe Spuren neutraler Thonerdesalze auf dem genannten Wege entdecken, auch eine etwas freie Säure enthaltende Alaunlösung von einer säurefreien unterscheiden, dagegen gelang mir die Entdeckung von Thonerde in alkalischen Lösungen nicht, selbst dann nicht, wenn etwas grössere Mengen Alaunlösung

zu reiner verdünnter Kalilauge gesetzt wurden. Es verhielten sich vielmehr gleich verdünnte Lösungen von Kalihydrat, von denen einige in der Art mit Alaunlösung vermischt worden waren, dass die Thonerde sich in alkalischer Lösung befand, andere nicht, bei Zusatz von Cochenille-Tinktur, dann von Schwefelsäure, vollkommen gleich.

Bestimmung kleiner Bleimengen in Silber. Bei ihrer Arbeit «über den Bleigehalt einiger Silbermünzen» bedienten sich W. Eliot und F. H. Storer (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1860, Sept. 11, p. 52, — Wittstein's Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. X. 566) der folgenden Methode:

Die Legirung wurde in mässigstarker, reiner Salpetersäure gelöst, die erkaltete Lösung — ohne Rücksicht auf den geringen schwarzen Rückstand (welcher nach Wittstein nicht Schwefelsilber, sondern Gold ist) zu nehmen — mit Ammon übersättigt, der dadurch erzeugte Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt und mit einer Lösung von Salmiak ausgefällt. Das Blei blieb dabei vollständig gelöst, denn Chlorblei löst sich in salpetersaurem Ammon leicht auf (Bolley). Allerdings bleiben in der Lösung auch Spuren von Chlorsilber, denn salpetersaures Ammon löst solches in geringem Maasse (Mulder); es übt diess aber im weiteren Verlauf der Analyse auf die Bestimmung des Bleies keinen störenden Einfluss aus. Das Chlorsilber wurde abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale stark eingeengt, dann in einem Glasgefässe erhitzt, bis alles salpetersaure Ammon vollständig zersetzt war. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser, wenn nöthig zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, in eine Porzellanschale gespült, mit einem Ueberschuss von reiner Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdampft und zuletzt im Sandbad so lange erhitzt, bis die freie Schwefelsäure total ausgetrieben war. (Die Nothwendigkeit der letzteren Operation kann nicht dringend genug hervorgehoben werden, denn beim Behandeln der Nitrate etc. mit Schwefelsäure entsteht eine Auflösung von Gold; zerstört man nun dieselbe nicht vollständig durch Erhitzen, so wird sie später beim Zusatz von Wasser zersetzt und gibt einen Niederschlag von Gold in so feinem Zustande, dass er durch Filtriren nicht abgeschieden werden kann. Die ganze Analyse ist alsdann verdorben.) Der nach Entfernung der freien Schwefelsäure gebliebene Rückstand wurde zunächst mit Wasser behandelt, um das schwefelsaure Kupferoxyd zu lösen, dann etwas Schwefelsäure zugesetzt, 2 Tage stehen gelassen, der aus schwefelsaurem Bleioxyd und metallischem Gold bestehende Absatz auf einem Filter gesammelt, erst mit ver-

dünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und sammt dem in kleine Stücke geschnittenen Filter mindestens 2 Tage lang mit einer Auflösung von reinem doppelt kohlensauren Natron digerirt. Man filtrirte ab, bestimmte im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und brachte für je 1 Aeq. desselben 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd, beziehungsweise 1 Aeq. Blei, in Rechnung.

Zur Controle behandelte man den das Blei als kohlensaures Bleioxyd enthaltenden Filterinhalt mit verdünnter Salpetersäure, filtrirte und bestimmte das Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes als schwefelsaures Bleioxyd. Dieses, mit Soda auf Kohle reducirt, gab ein von Silber gänzlich freies Bleikorn.

Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand lieferte nach dem Einäschern und Zusammenschmelzen mit Soda ein Goldkorn.

Bestimmung des Jodgehaltes in käuflichem Jod. Hesse (Annal. d. Chem. u. Pharm. 122. 225) empfiehlt zum Lösen des Jods eine Auflösung von schwefligsaurem Ammon, erhalten durch Einleiten von schwefligsaurem Gase in wässriges Ammoniak von 4 Proc. Ammoniakgehalt bis zum Auftreten des Geruches nach schwefliger Säure. Diese Flüssigkeit löst pulverförmiges Jod in wenigen Minuten. Die Lösung wird alsdann mit Silberlösung gefällt, und das Jodsilber durch Aufkochen mit salpetersäurehaltigem Wasser von schwefelsaurem Silberoxyd gereinigt.

Die Unterstellung des Verfassers, dass man bisher zum Zwecke der Lösung von Jod meist wässrige schweflige Säure genommen habe, ist meines Erachtens nicht begründet, wie denn überhaupt die erwähnte Methode der Jodprüfung in keiner Weise der Bunsen'schen gleichkommt, wonach das Jod in Jodkaliumlösung gelöst und volumetrisch bestimmt wird; denn jene Methode theilt nicht allein mit dieser den Fehler, dass mit dem Jod verbundenes Chlor und Brom als Jod berechnet werden, sondern lässt auch eine Unterscheidung der freien Halogene von etwa in Salzform vorhandenen nicht zu.

Bestimmung des Schwefels in den alkalischen Polysulfureten (Schwefellebern). M. Mortreux (Journ. de Pharm. et de Chim. 1862. p. 42) bedient sich zu dem genannten Zwecke folgender Methode:

Man zerstösst zur Gewinnung eines richtigen Durchschnittes eine Anzahl von ziemlich gleichen Bruchstücken der zu prüfenden Schwefelleber in einem warmen Mörser rasch, mischt, wägt ungesäumt 10 Grm. ab, bringt sie in einen 40 Grm. ausgekochtes destillirtes Wasser enthaltenden und dadurch fast angefüllten Kolben und verstopft. Nach er-

folgter Lösung filtrirt man in eine tarirte Flasche und wäscht mit kleinen Mengen ausgekochten Wassers Kolben und Filter vollständig und so lange aus, bis das Filtrat genau 100 Grm. wiegt. 10 Grm. der Lösung enthalten alsdann den auflöslichen Theil von 1 Grm. Substanz.

Man bringt 10 Grm. der Lösung in eine mit einem Glashahn versehene, 40—45 CC. fassende Bürette, deren unterer Auslauf schräg abgeschnitten und eng ist und wäscht das Gefäss, in welchem die Abwägung geschah, in die Bürette aus. Man verstopft, mischt und fügt alsdann vorsichtig Jodlösung (1 Th. Jod, 1 Th. Jodkalium, 5 Th. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit eben ganz entfärbt ist, und eine Probe ein mit Eisenvitriollösung getränktes und getrocknetes Papier nicht mehr bräunt. Man fügt alsdann 8—10 CC. Schwefelkohlenstoff zu, verstopft, drückt mit dem Finger auf den Stopfen und schüttelt. Nachdem man die Bürette eine Zeit lang verkehrt gehalten, dreht man sie um und lässt die Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff fast ganz in ein gewogenes Schälchen abfliessen, bringt eine neue Portion Schwefelkohlenstoff in die Bürette, mischt, lässt den Schwefelkohlenstoff wieder in das Schälchen ablaufen und wiederholt endlich diese Operation noch einmal. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wägt man den zurückbleibenden Schwefel. Sein Gewicht ist gleich dem Gehalte von einem Gramm der Probe.

Ermittelung des spec. Gewichts der Gerste und des Malzes. W. Stein hat in seiner Arbeit «über eine neue Bestimmungsweise des Malzverlustes etc.» (Polyt. Centralbl. 1862. S. 1) zur Ermittelung des spec. Gewichts der Gerste und des Malzes dieselbe Methode mit gutem Erfolge angewandt, welche Schulze und ich (Journ. f. prakt. Chem. 51, 436) für Kartoffeln zuerst vorschlugen und anwandten. Im Principe ist diese Methode auch schon von Habich in seiner Schrift «die Malzbereitung» vorgeschlagen worden. Stein zieht aber der von Letzterem vorgeschlagenen wässrigen Chlorcalciumlösung eine Mischung von wässriger Kochsalzlösung und gewöhnlichem Weingeist vor. Die Kochsalzlösung, welche man benutzen will, muss so verdünnt sein, dass sie sich ohne Ausscheidung von Kochsalz mit Spiritus von 80—90 Proc. mischen lässt. Der Versuch wird dann so ausgeführt, dass man eine beliebige Menge Gerste in die Kochsalzlösung bringt und dann rasch so viel Weingeist unter Umrühren hinzuschüttet, bis die eine Hälfte der Körner schwimmt, die andere am Boden des Gefässes liegt. Das spec. Gewicht der Lösung wird hierauf sogleich mittelst eines guten Aräometers ermittelt und drückt das mittlere specifische Gewicht der Gerste bei der Temperatur der Flüssigkeit

aus. Auf solche Weise wurde das spec. Gewicht der Altenburger Gerste zu 1,180 gefunden, für daraus bereitetes Malz zu 1,022 bis 1,040.

Für die Praxis würde es wünschenswerth sein, Aräometer mit langer Scala zu construiren, auf welcher anstatt oder neben dem spec. Gewicht die Gewichte eines Scheffels oder eines andern Hohlmaasses verzeichnet wären.

Erkennung einer Verfälschung von Leinkuchen mit Rapskuchen. J. Lehmann (Landwirthschaftl. Versuchsstationen, Heft 8, — Dingler's polyt. Journal 164. 238) schlägt zur Erreichung des genannten Zweckes folgendes Verfahren vor. Man rührt die gröblich gepulverten Leinkuchen in einem hohen und glatten Bierglase nach und nach mit warmem Wasser zu einer gleichmässig dünnen Mischung an und überlässt dieselbe so lange der Ruhe, bis die darüberstehende Flüssigkeit keine Schalentheile mehr enthält. Finden sich in der unter der Flüssigkeit abgesetzten Masse schwarzbraune oder dunkelbraunrothe Schalentheile, und färbt sich eine Probe der Flüssigkeit beim Zumischen einiger Tropfen von Natronlauge (auch wohl Soda- oder Pottaschenlösung) citronen- bis curcumagelb, so ist die Verfälschung erwiesen. Eine Beimischung von 2 Proc. lässt sich so noch entdecken. — Bei 8 Proc. Rapskuchenmehl gibt sich auch der eigenthümliche, dem des Senföls ähnliche Geruch, welchen es bei Berührung mit Wasser annimmt, zu erkennen.

Erkennung des Mohnöls oder anderer trocknender Oele im Mandel- oder Olivenöl. M. Wimmec (Jour. de Chim. médicale, VIII. 193) wendet zum gedachten Zwecke die bekannte Reaction, Ueberführung der nicht trocknenden Oele in Elaidin durch salpetrige Säure, in der Weise an, dass er die aus Eisenfeile und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure durch eine Glasröhre in Wasser leitet, auf welches man das zu untersuchende Oel gegossen hat. Enthalten die nicht trocknenden Oele selbst nur kleine Mengen Mohnöl, so bildet dieses Tröpfchen auf der Oberfläche, während sich jene ganz in krystallisirtes Elaidin verwandeln.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Häminkrystalle. Bei den Häminkrystallen sind nach Wilbrand (Med. Centr. Ztg. 1861 Nr. 95. Prag. Vierteljahrsschrift. 1862. Bd. 1.

pag. 117) krystallographische Unterschiede zu finden, welche von der Gattungseigenthümlichkeit der verschiedenen Geschöpfe bedingt zu sein scheinen. Stellt man die charakteristischen Unterschiede zusammen, so ergibt sich folgendes: Die Krystalle von Menschenblut sind lamellarprismatisch; d. h. die Krystalle sind dünn, aber relativ breit und die Länge übertrifft die Breite nur um geringe Werthe, etwa um das $1\frac{1}{2}$ bis 3fache. — Die Krystalle aus Ochsen- und Mausblut sind langprismatisch, circa 6 bis 8 und 8 bis 10mal so lang, als breit. Ochsenblut und Mausblut unterscheiden sich dagegen durch die Zwillinge. Das erstere bildet ein Modell des hexagonalen Axenkreuzes oder Partieen desselben; das letztere ein Modell des monoklinometrischen Kreuzes oder Partieen desselben. Unter den Ochsenblutkrystallen findet man daher sechsstrahlige Sternchen, gebildet aus drei Krystallen, welche sich in einer Ebene unter 60° schneiden. Ein solches Sternchen kommt im Mäuseblut nicht vor. Specifisch für dieses sind ferner die rechtwinkeligen Kreuze, gebildet aus zwei Krystallen, die mit den schmalen Kanten aufstehen, und die schiefen Kreuze, deren spitze Winkel augenscheinlich mehr als $\frac{2}{3}$ eines Rechten betragen. Ausser mit den drei bemerkten Blutsorten wurden von W. noch Versuche mit Hammel- und Schweineblut angestellt, specifische Eigenthümlichkeiten aber noch nicht gefunden. Die angeführten Merkmale der Häminkrystalle von Menschen, Ochsen und der Maus dienten bisher bloss dazu, das Blut dieser drei Geschöpfe von dem des Hammels und Schweins zu unterscheiden.

Ich muss hierzu bemerken, dass die Häminkrystalle des Menschenblutes in sehr verschiedenen Grössen erhalten werden können. Bei schneller Bildung sieht man oft, selbst bei einer 3—400fachen Vergrösserung, nur überaus kleine Formen, während ich sie aber auch bis zu $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ mm. Länge beobachtet, habe bei denen das Verhältniss der Breite zur Länge keineswegs, wie W. angibt, wie 1 zu $1\frac{1}{2}$ bis 3, sondern wie 1 zu 5 bis 8 war. Ebenso sieht man auch bei den Krystallen aus Menschenblut Zwillinge und sternförmige Gruppirungen von 3, 4 und mehr Krystallen gebildet. Ich glaube nicht, dass die Krystallformen des Hämins zur Unterscheidung von Menschen- und Thierblut mit Sicherheit benutzt werden können.

Nachweis des Quecksilbers im Blute und in inneren Organen. Overbeck (Archiv d. Pharm. Bd. 109 pag. 9) versuchte in der, nach der Behandlung der organischen Stoffe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen, Flüssigkeit das Quecksilber durch die electrolytische und Zinnchlorür-Reaction nachzuweisen. Vergleichende Versuche haben ergeben,

dass, wie freilich schon längst von Kletzinsky und namentlich Schneider nachgewiesen, die Goldblattelectrolyse vorzuziehen ist. Zinnchlorür gibt bei $^1/_{40000}$ noch einen deutlichen Niederschlag von metallischem Quecksilber; eine Bunsen'sche Batterie, deren positiver Pol Platinblech, der negative ein Goldstreifen war, zeigte noch bei $^1/_{48000}$ Quecksilbergehalt Bleichung des Goldes. Bei menschlichem Harn so wie überhaupt bei allen menschlichen Se- und Excreten dürfen nicht zu kleine Mengen in Arbeit genommen werden (vergleiche hierzu die vortreffliche Arbeit von Schneider, Sitzungsberichte der mathem. und naturw. Classe der Kaiserl. Academie d. Wissenschaften zu Wien, Bd. 40. p. 238).

Auffindung von Jod im Urin. Die Auffindung von Jod im Urin nach Einreibungen mit Jodsalbe gelang nach Bericht von Ch. Favrot (Journ. de Chim. médicale Tome 8. pag. 17) Castain mit Sicherheit in folgender Weise: Von dem in 24 Stunden gesammelten Urin wurde 1 Lit. mit 2 Grmm. Aetzkali versetzt, zur Trockene verdunstet und der Rückstand in einem Porzellantiegel bis zur Verbrennung sämmtlicher organischer Stoffe geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Chlorwasser und Amylum das Jod mit aller Schärfe entdeckt. Ohne Zusatz von Aetzkali gelang die Nachweisung des Jods in demselben Urin nicht. — Favrot macht bei dieser Gelegenheit weitläufig auf die längst bekannten Vorsichtsmaassregeln aufmerksam, die bei der Prüfung auf Spuren von Jod mit Chlorwasser berücksichtigt werden müssen. Bei zu unvorsichtigem Zusatz von Chlorwasser behandelt er die gesammte Flüssigkeit mit Zink und Schwefelsäure, um die Blaufärbung wieder zu bekommen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Das gerichtlich chemische Verfahren bei Vergiftungen mit Arsenik. C. W. Zenger (Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862, pag. 38) beschreibt eine neue Methode, um das bei Vergiftungsfällen gefundene Arsenik in die metallische Form überzuführen, da bei den bisher gebräuchlichen Reductionsverfahren von Berzelius, Marsh, Fresenius und Babo ein Verlust an Substanz stattfinden kann, und zwar sowohl durch Unvollständigkeit der Zersetzung des Arsenikwasserstoffs und unvollstän-

dige Ablagerung, als auch durch mechanisches Fortgerissenwerden durch den bei allen angeführten Methoden nothwendigen Gasstrom. Die Abscheidung des Arsens von den organischen Stoffen führt Z. durch Destillation mit concentrirter Salzsäure aus, ein Verfahren, welches bekanntlich Schneider und auch Fyfe vor Jahren (Jahresbericht der Chem. 1851, pag. 630) angegeben und welches ebenfalls in dem Process Jacobi mit günstigem Resultat vor Kurzem angewandt wurde. Das aus dem salzsauren, Chlorarsen enthaltenden, Destillat durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelarsen dampft Z. mit concentrirter Salzsäure [1]), die ganz chlorfrei sein muss, zur Trockne, mischt mit kochsalzfreiem, salpetersaurem Natron und erhitzt zum Schmelzen. Man löst die Schmelze in Wasser und fällt mit Magnesiamixtur; der Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia wird ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit etwas wasserfreiem kohlensauren Natron (um ihn fassbarer zu machen und kohlensaures Ammon zu verflüchtigen) gemischt und mit dem 10fachen von reinem und trockenem oxalsauren Natron gemengt. Eine einfache, unten zugeschmolzene Glasröhre von 3 mm. Durchmesser wird mit 20 Theilen oxalsaurem Natron gefüllt, sodann das Gemisch von 11 Theilen aufgegeben, die Röhrenwände mit einem dünnen Draht geputzt und vor der Lampe zu einer feinen Spitze ausgezogen. Man erhitzt nun vorsichtig das Gemisch von unten aufwärts bis zu dem durch Beimischung von etwas Kohlenstaub kenntlich gemachten Gemisch. Die Luft wird ausgetrieben und Kohlenoxydgas füllt die Röhre, indem das oxalsaure Natron kohlensaures Natron und Kohlenoxydgas gibt. Hierauf schmelzt man die Röhre an ihrer dünnen Spitze zu und erhitzt langsam das arsenhaltige Gemenge. Bei $^1/_{50}$ Gran Arsengehalt bekommt man so einen sehr schönen compacten und schmalen Ring, der ganz nahe an der Stelle liegt, wo sich das zersetzte Gemisch befand, zum Beweise, dass bei dem inneren Gasdrucke sich das Arsen beinahe unmittelbar nach der Reduction ausscheidet, ohne wie bei den anderen Methoden erst zusammengetrieben werden zu müssen, weil es sich auf einer breiten Fläche absetzt. Ein Verlust an Substanz ist ganz unmöglich und die Manipulation so sicher und einfach, dass Z. die Methode der Beachtung der Chemiker und Mineralogen empfiehlt. Zenger erhielt bei vergleichenden Versuchen die Grenze der Wahrnehmbarkeit nach Marsh bei 0,1 mgrm. arseniger Säure, nach Berzelius ebenso. Für die Methode von Fresenius und Babo bezeichnet er 0,5 mgrm. als schwache Grenze, während erstere $^1/_4$ mgrm. und noch weniger nachweisen konnten. Mit sei-

---

[1]) Soll wohl Salpetersäure heissen. R. F.

ner oben beschriebenen Probe erhielt Z. noch bei $^1/_{100}$ mgrm. schwache Trübungsspuren, während er die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei 0,02 mgrm. fand.

Ausmittelung einer Vergiftung durch Coniin. Reissner und Voley beschreiben eine von ihnen ausgeführte gerichtliche Untersuchung eines 26 Unzen schweren Mageninhaltes, deren Resultat die Auffindung von Coniin war (Archiv d. Pharmac. Bd. 157, pag. 257). Nachdem nach bekannten Methoden die Prüfung auf sämmtliche anorganische Stoffe erschöpft war, ohne das geringste Resultat ergeben zu haben, schritten die Verfasser zur Untersuchung auf organische Gifte, namentlich Alkaloide. Als das kürzeste Verfahren wurde zunächst das von Duflos vorgeschlagene angewendet und folgendermaassen verfahren: 4 Unzen der ganzen Masse wurden mit destillirtem Wasser dünnflüssig gemacht, und so viel gebrannte Magnesia hinzugefügt, dass das Ganze eine deutlich alkalische Reaction erhielt, in eine Retorte gebracht und mit vorgelegtem Kühlrohr so lange destillirt, bis der Inhalt ganz dickflüssig geworden war. Das Destillat reagirte alkalisch und wurde mit reiner Kleesäure vorsichtig neutralisirt, dann im Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit stärkstem Weingeist aufgenommen, worin das kleesaure Ammon unlöslich ist, und filtrirt, das Filtrat abermals im Wasserbade verdunstet und nun mit Aetznatronlauge versetzt. — Kaum war das geschehen, so trat sofort ein penetranter Geruch auf, der von den Verfassern als der des Coniins unzweifelhaft erkannt wurde, was durch Vergleichung mit anderem Coniin sowohl, als durch ein concentrirtes Infusum von Hb. conii, mit Natronlauge versetzt, bestätigt wurde. — Ein zweiter Versuch lieferte dasselbe Resultat. — Die mit Aetznatron behandelte coniinhaltige Flüssigkeit wurde darauf mit Aether dreimal behandelt, nach dessen Verdunsten das Coniin, in Gestalt ölartiger Tropfen und Striemen zurückblieb, welches, wieder in Aether gelöst, aufbewahrt wurde. — Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde nun weiterer Untersuchung unterworfen, da in demselben noch Strychnin, Morphin, Veratrin und Brucin enthalten sein konnten, und zu dem Ende zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol siedendheiss ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge wurden filtrirt, und vom Filtrat der Weingeist vorsichtig abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser und etwas Oxalsäure aufgenommen, abermals filtrirt und wieder verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, und von dem kleesauren Ammon durch Filtriren getrennt. Die weingeistige, filtrirte Lösung wurde von Neuem verd' nstet, dann in

wenig destillirtem Wasser gelöst, und sehr behutsam tropfenweise mit sehr verdünntem Salmiakgeist bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Alle vier der genannten Alkaloide geben hierbei einen weissen Niederschlag, da aber in der fraglichen Flüssigkeit nicht einmal eine Trübung erfolgte, so war die Abwesenheit gedachter Alkaloide erwiesen.

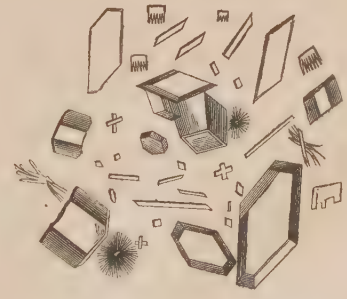
Zu grösserer Sicherheit wurden weitere 4 Unzen des Mageninhaltes nach der bekannten trefflichen Methode von Stas und zwar mit dem gleichen Resultat behandelt. Die hierbei erhaltene ätherische Lösung wurde in einer Flasche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gut durchgeschüttelt, und die sich abscheidende ätherische Schicht abgesondert. Der Aether löst hierbei nur das schwefelsaure Coniin, da die übrigen Alkaloide darin unlöslich sind. Um das eventuell vorhandene Alkaloid aus der schwefelsauren Verbindung zu isoliren, wurde Aetznatron hinzugefügt und darauf mit Aether ausgezogen, welcher nach dem freiwilligen Verdunsten das Coniin unzweifelhaft erkennen liess.

Die von Reissner und Voley erhaltenen Präparate wurden einer weiteren Prüfung unterworfen, an welcher sich auch C. G. Lehmann betheiligte. Dem von letzterem gelieferten Gutachten entnehmen wir noch Folgendes:

1. Die Flasche A mit der Etiquette «schwefelsaures Coniin nach Stas» enthielt nur feste Substanz, welche bei der mikroskopischen Untersuchung die Formen der Figur 37 zeigte. — Obgleich in den Lehrbüchern der organischen Chemie nichts von der Krystallisationsfähigkeit des schwefelsauren Coniins steht, so hat sich L. doch überzeugt, dass dieser Stoff bei einiger Geduld, freilich oft erst nach wochenlangem

Fig. 36.

Fig. 37.



Warten, zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Krystalle, welche L. in 12 Tagen mit reinem Coniin herzustellen vermochte, zeigten die Formen der Fig. 36, während erstere über 5 Monate Zeit zur Bildung gehabt

hatten. Lehmann sagt weiter: «die völlige Identität der Krystalle Fig. 36 mit denen von Fig. 37 würde allerdings nur dann mit unzweifelhafter Sicherheit zu erweisen gewesen sein, wenn die Winkel der Krystalle von der Grösse und der Art gewesen wären, dass man sie unter dem Mikroskop hätte messen können. Die betreffenden in den beiden Zeichnungen niedergelegten Beobachtungen beweisen aber wenigstens so viel, dass der krystallisirte Stoff A. recht wohl schwefelsaures Coniin sein kann, während, wenn er andere Formen gezeigt hätte, seine Verschiedenheit vom schwefelsauren Coniin mit Bestimmtheit zu erweisen gewesen wäre». Mit Natronlauge zusammengebracht entwickelten die Krystalle Fig. 37 sogleich einen intensiven Geruch nach Coniin.

2. Auch das salzsaure Coniin ist krystallisirbar, und die Krystalle sind durchaus nicht, wie die Lehrbücher angeben, zerfliesslich. Selbst in den kleinsten Mengen kann man das salzsaure Coniin in streifigen Krystallbüscheln erhalten, welche, wie das Mikroskop zeigt, aus kleinen, flachen, an den Contouren oft etwas verschwimmenden Nadeln bestehen. Grössere Mengen kann man sogar in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten (hat früher auch schon Th. Wertheim beobachtet). Salmiakkrystalle sind unter dem Mikroskop sehr leicht zu erkennen und von den Formen des salzsauren Coniins so leicht zu unterscheiden, dass hierbei an eine Verwechselung mit Salmiak nicht zu denken ist.

Das salzsaure Coniin gibt ferner eine in kaltem Alkohol unlösliche Verbindung mit Platinchlorid. Der gelbbräunliche, flockige Niederschlag unterscheidet sich dadurch von vielen ähnlichen Verbindungen, dass er sich beim Kochen in Alkohol löst, beim Erkalten aber wieder amorph und keineswegs krystallinisch, wie in manchen Büchern steht, ausscheidet.

3. Das Coniin zeigt in seinem Verhalten zum Wasser eine Eigenthümlichkeit, welche wenig anderen Stoffen, besonders aber, so viel bis jetzt bekannt, keinem anderen flüchtigen Alkaloid zukommt; die fragliche Eigenthümlichkeit ist nämlich die, dass, wenn Coniin mit einer grösseren Menge Wasser versetzt worden und in demselben sich vollständig oder zum grössten Theil gelöst hat, es sich durch Erwärmen der Lösung wieder ausscheidet, so dass die vorher klare Flüssigkeit stark milchig trübe wird. Beim Erkalten dagegen wird die durch Erhitzen getrübte Flüssigkeit wieder klar.

4. Die meisten flüchtigen Alkaloide theilen mit dem Ammon die Eigenschaft, Albumin in Wasser auflöslicher zu machen (nur sehr wenige gibt es, welchen diese Eigenschaft abgeht), und dagegen das Eiweiss in den coagulirten Zustand versetzen. Zu den letzteren gehört ausser dem Coniin nur noch das Anilin, welches aber seiner übrigen Eigenschaften

wegen nicht leicht mit ersterem verwechselt werden kann. Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt: Ein Theil der fraglichen Flüssigkeit wurde mittelst eines feinen Capillarröhrchens auf den Objectträger des Mikroskops übertragen. In die Nähe dieser etwa $^1/_{20}$ Tropfen betragenden Flüssigkeit wurde mittelst einer anderen Capillarröhre ein Tröpfchen klarer Albuminlösung gebracht, und beide Tropfen mit einer feinen Glasspitze in Berührung gebracht. Zwischen beiden Flüssigkeiten bildete sich ein weisser Rand, durch weiteres Zusammenrühren entstand eine weisslich trübe, opalisirende Flüssigkeit, die, unter dem Mikroskop betrachtet, dunkle, aus feinsten Pünktchen bestehende Streifen bildete, welche dem durch andere Mittel coagulirten Albumin vollkommen gleichen.

Verhinderung der Strychninproben durch Morphium. In dem Magen und Darmkanal einer 6 Wochen (im Winter) beerdigten Frau, die mit Strychnin vergiftet sein sollte, konnte Reese (Amer. Journ. N. S. 84, pag. 409—421. Schmidts Jahrbücher Bd. 113, pag. 145. 1862) das Gift trotz der grössten Sorgfalt nicht nachweisen. Gleichwohl sprachen alle anderen Umstände für die Strychninvergiftung. — R. glaubt in anderen Verhältnissen die Resultatlosigkeit der Untersuchung finden zu müssen, so darin, dass die Frau kurz vor dem Tode $^1/_4$ Grm. Morphium mit etwas Ipecac. (ohne Erbrechen) genommen hatte. Reese stellte zur Beantwortung dieser Frage eine Reihe von Versuchen an. $^1/_{10}$ Gran Strychnin in 12 Unzen Wasser und mit organischen Stoffen, Fleisch etc. vermischt, konnte aus der abgeseiheten Flüssigkeit sowohl durch Thierkohle als nach der Methode von Stas wieder erhalten und durch die Farbenreactionen erkannt werden. Dasselbe Resultat wurde mit $^1/_{100}$ Gran Strychnin nach der Methode von Stas erzielt. Wiederholung des letzten Versuchs nach Zusatz von $^1/_{33}$ Gran Morphium nach der Methode von Stas gab ein durchaus negatives Resultat. Weder die geringste Spur von Strychnin noch Morphium war nachzuweisen. Ebenso negativ fielen die Versuche aus bei Anwendung von $^1/_{100}$ Gran Strychnin mit der doppelten Menge Morphium, und erst als R. auf $^1/_{100}$ Gran Strychnin die gleiche Menge Morphium nahm, erhielt er nach wiederholten Versuchen die schwächsten Reactionen auf Strychnin. — Reese glaubt sich demnach zu der Annahme berechtigt, dass der Einfluss des Morphiums auf die Verhinderung des Nachweises kleiner Mengen Strychnin von der relativen Menge beider Alkaloide abhängt. Das Strychnin ist nicht nachweisbar, wenn Morphium im Ueberschuss, schwer wenn es in gleicher Menge vorhanden ist. In Lösungen der reinen Alkaloide, die dieselben

zu gleichen Theilen enthielten, gab $^1/_{500000}$ Gran Strychnin noch deutliche Reaction, bei Gegenwart von 1 Th. Strychnin und 20 Th. Morphium konnte nur noch $^1/_{5000}$ Gran entdeckt werden. Reese vergiftete eine Katze mit $^1/_2$ Gran Strychnin; am anderen Tage konnte das Gift leicht im Magen nachgewiesen werden. Eine zweite Katze erhielt $^1/_4$ Gran Strychnin und ebensoviel Morphium. Strychnin konnte kaum nachgewiesen werden. Eine dritte Katze erhielt $^1/_{20}$ Gran Strychnin und $^1/_{10}$ Gran Morphium; Strychnin konnte nach der Methode von Stas nicht nachgewiesen werden, obgleich das Extract bitter schmeckte und eine Anzahl mit demselben vergifteter Frösche Convulsionen bekamen.

Zum Nachweis von wenig Strychnin trocknet R. einen Tropfen der Lösung auf einer Porzellanplatte bei ganz gelinder Wärme ein, bringt mit einem ganz dünnen Glasstabe etwas Schwefelsäure auf den Fleck und bewegt endlich mit dem Glasstabe einen staubfreien kleinen Krystall von Kaliumeisencyanid über den Fleck, worauf sogleich die charakteristische Färbung erscheint.

Zur Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen. J. Erdmann hat die in dieser Zeitschrift Bd. I., pag. 267 bereits mitgetheilte Methode zur Auffindung organischer Alkaloide weiter geprüft und zwar mit Morphin und Strychnin, nachdem sie bereits im Organismus ihre Wirkung geäussert hatten. (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 122, pag. 360.)

Der Gang der Untersuchung war im Allgemeinen der in der oben citirten Abhandlung beschriebene, und E. macht nur noch auf einige kleine Abänderungen aufmerksam. — Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Salzsäure ausgekocht, der Auszug durch Leinwand colirt und nach dem Uebersättigen mit Ammon mit reinem Quarzsand eingedampft. Durch den Zusatz von Sand war es möglich den beim Eindampfen resultirenden Rückstand zu pulverisiren, um ihm nachher durch mehrmaliges Auskochen mit Amylalkohol das Alkaloid leichter und völlig entziehen zu können. Der Auszug wurde mit etwa dem 10—12 fachen Volumen salzsauren Wassers tüchtig durchgeschüttelt, denn wendet man weniger Wasser an, so bleiben leicht Spuren des salzsauren Alkaloids im Amylalkohol zurück. — Es ist ferner überhaupt rathsam, den ersten Amylalkohol, so wie den zum Entfetten verwandten, zurückzustellen, um beide im Nothfall nochmals mit der angegebenen Menge angesäuerten Wassers durchschütteln zu können. — Zur Fällung des Alkaloids, welche nach dem Entfetten der salzsauren Lösung vorgenommen wird, benutzte E. beim Strychnin Natron und beim Morphin Ammon. Die Lösung des

reinen Alkaloids, welche zuletzt resultirt, wurde auf einem möglichst kleinen Raum zur Trockne gebracht, wozu ein schiefliegender kleiner Porzellantiegel sich sehr gut eignet, denn nur dann gelingt es, die betreffende Reaction so genau als möglich anzustellen.

Versuche mit Strychnin.

1. Eine Katze wurde mit 0,02 Grm. salpetersauren Strychnins vergiftet. Nach 14 Tagen wurde der in völlige Fäulniss übergegangene Magen untersucht, und das Strychnin durch chromsaures Kali und Schwefelsäure mit Sicherheit nachgewiesen. Ebenso fand E. das Gift in der Speiseröhre.

2. Ein Kaninchen wurde mit 0,01 salpetersauren Strychnins vergiftet. Das Strychnin wurde durch Braunstein und Schwefelsäure im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen.

Versuche mit Morphin.

1. Drei Decigramme salzsaures Morphin wurden einem Kaninchen gegeben. Aus dem Magen konnte das Morphin rein weiss abgeschieden werden. Die Gedärme wurden erst nach 4 Wochen auf Morphin untersucht und dasselbe auch darin nachgewiesen. In beiden Fällen wurde die salpetersäurehaltige Schwefelsäure (siehe diese Zeitschrift Bd. I. pag. 224) als Reagens angewandt. Es zeigte sich, dass die Reaction besser hervortritt, wenn man gelinde erwärmt. Bevor E. jedoch diese Reaction anstellte, überzeugte er sich, ob einige Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure auf die zu untersuchende Substanz gegossen noch gebräunt oder gefärbt wurden; war dieses der Fall, so wurde das Alkaloid noch einmal einer Reinigung unterworfen, bis darauf getröpfelte Schwefelsäure fast ungefärbt blieb.

2. Einem Kaninchen wurde 0,1 Grm. salzsaures Morphin gegeben und nach 3 ½ Stunden das Thier durch Verbluten getödtet. In dem aufgefangenen Blute war nur eine Spur Morphin durch sehr schwache Reaction zu erkennen. In dem aus der Harnblase entleerten Urin konnte kein Morphin nachgewiesen werden, ebenso wenig im Gehirn und Rückenmark. Der Magen und Dünndarm lieferten, jedes für sich untersucht, eine schwache Reaction, die übrigen Darmtheile eine stärkere.

Aus dieser letzten Untersuchung, wobei aus Blut, Harn, Rückenmark, Gehirn, Magen und Darmcanal zusammen nur eine äusserst geringe Menge des Morphins bei angewandter starker Dosis erhalten werden konnte, scheint mit Sicherheit zu folgen, dass das Morphin im Organismus einer Zersetzung unterliegt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Lithiums. Nachdem Diehl (diese Zeitschrift 1. 278) das Atomgewicht des Lithiums zu 7,026 festgestellt, hat nun auch Troost, welcher früher, als die Spectralanalyse noch kein Mittel bot, die Lithionpräparate auf ihre Reinheit zu prüfen, das Aeq. des Lithiums durch Analyse des kohlensauren Lithions zu 6,5 gefunden hatte (Annal. Chim. Phys. 51. 108), die Arbeit neuerdings aufgegriffen. Er reinigte das durch Fällung von Chlorlithium mit kohlensaurem Ammon erhaltene ausgewaschene kohlensaure Lithion dadurch, dass er es in Wasser suspendirte und Kohlensäure hindurch leitete. Der Niederschlag löst sich rasch und schlägt sich wieder krystallinisch nieder, sobald man die Lösung zum Sieden erhitzt. Als dieses Verfahren nochmals wiederholt worden war, erwies sich das Präparat bei spectralanalytischer Prüfung als rein. Das daraus dargestellte Chlorlithium wurde in einem in ein Rohr von böhmischem Glase eingeschobenen Platinschiffchen in trocknem Chlorwasserstoffgas erhitzt, nach dem Erkalten trockne Luft durchgeleitet, das Rohr auf beiden Seiten mit Kautschukstopfen verschlossen und auf der Wage in's Gleichgewicht gebracht. Als Tara diente ein ähnliches, gleich verstopftes Glasrohr. Nach Wegnahme des das Schiffchen enthaltenden Rohres ersetzte man es durch Gewichte. Nochmals 2 Stunden in Chlorwasserstoff erhitzt, blieb das Gewicht constant.

a) 1,309 Grm. lieferten, mit salpetersaurem Silber gefällt . . . . . 4,420 Grm. AgCl.
b) 2,750 Grm. lieferten . . . . . 9,300 „ „

Es ergibt sich hieraus als Aequivalent des Lithiums:

Nach a) 7,030 } im Mittel 7,01
„ b) 6,990 }

Um dieses Resultat zu controliren, wurde reines kohlensaures Lithion, bei 100° oder auch nur im luftleeren Exsiccator getrocknet, mit reinem Quarzpulver geglüht, und der Gewichtsverlust als Kohlensäure in Rechnung gebracht:

a) 0,970 Grm. lieferten 0,577 CO_2
b) 1,782 „ „ 1,059 „

Aus a) berechnet sich das Aeq. zu 7,00 } im Mittel 7,01.
„ b) „ „ „ „ „ 7,02 }

Endlich wurden 1,217 Grm. kohlensaures Lithion in schwefelsaures verwandelt und 1,808 Grm. erhalten, woraus als Aeq. 7,06 folgt.

Die Resultate stimmen somit mit denen, welche Diehl erhalten hat, vollkommen überein. Als Troost die Kohlensäure in schärfer getrocknetem kohlensauren Lithion bestimmte, erhielt er so wie früher als Aeq. 6,5; er schreibt diess dem Umstande zu, dass sich das kohlensaure Lithion beim Trocknen schon theilweise zersetzt habe. — Ich kann hierbei die Bemerkung nicht unterdrücken, dass weder aus einer solchen Zersetzung (sei es nun, dass Kohlensäure einfach entwichen, oder dass sich gleichzeitig Lithionhydrat gebildet hat), noch aus einem Gehalte des kohlensauren Lithions an kohlensaurem Natron, Rubidium- oder Cäsiumoxyd sich ein zu niedrig gefundenes Lithiumaequivalent erklären lässt, indem alle diese Umstände nur dazu beitragen konnten, das Aequivalent zu hoch zu finden.

Ueber die Analyse der borsauren Salze und der Fluorbor-Verbindungen [1]).

Von

C. Marignac,

Professor an der Academie in Genf.

Die directe Bestimmung der Borsäure bietet bekanntlich so grosse Schwierigkeiten, dass man sich meistens damit begnügen muss, dieselbe aus der Differenz zu bestimmen. Es gibt aber viele Fälle, in denen eine directe Bestimmung von grossem Nutzen wäre. Die zu überwindenden Schwierigkeiten rühren von zwei Ursachen her; die eine liegt in dem Umstande, dass sich die Borsäure so leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, wenn man eine sie enthaltende Lösung durch Abdampfen concentrirt, — die andere darin, dass es kein borsaures Salz gibt, welches hinlänglich unlöslich ist und von Wasser nicht angegriffen wird. Das erste Hinderniss lässt sich überwinden, wenn man die abzudampfende Lösung immer alkalisch erhält, dem zweiten konnte meiner Meinung nach möglichenfalls dadurch begegnet werden, dass man das unlösliche borsaure Salz erst nach heftigem Glühen anfing auszuwaschen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben mir ganz befriedigende Resultate geliefert.

Ich hatte mit der Anwendung des Kalks den Anfang gemacht. Derselbe bietet durch seine Löslichkeit den Vortheil, dass er in Auflösung bleibt und so jede Verflüchtigung von Borsäure verhindert, und ausserdem den weiteren, dass seine Verbindung mit Borsäure mittelst eines einfachen alkalimetrischen Versuches mit grösster Leichtigkeit zu analy-

[1]) Aus dem französischen Manuscripte übersetzt von dem Herausgeber.

siren ist. Dagegen verhindert er den Uebergang der Borsäure in die Waschwasser nicht genügend. Man kann mit Hülfe des Kalks zwar zu guten Resultaten gelangen, man muss aber zu dem Ende das Abdampfen zur Trockne, das Glühen und Auswaschen sehr häufig wiederholen.

Nach verschiedenen Vorversuchen blieb ich bei der Anwendung der Magnesia stehen. Dass dieselbe sich besonders eignen müsse, konnte vorausgesehen werden, da die Verbindung der Borsäure mit der Magnesia, als einziges unlösliches Salz dieser Art, welches in der Natur vorkommt, eine ganz besondere Verwandtschaft der Borsäure zu dieser Base anzuzeigen scheint.

Mein Verfahren ist folgendes. Ich setze dabei voraus, dass die Borsäure sich in einer Lösung befindet, welche ausserdem nur Alkalien enthält. Diese Voraussetzung ist leicht zu erfüllen, da alle unlöslichen borsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron leicht zersetzt werden können. Behandelt man alsdann die Schmelze mit Wasser, so geht alle Borsäure in die Lösung über. Hätte man mit einem Silicate zu thun, so würde man die alkalische Lösung mit Chlorammonium digeriren, um die Kieselsäure vollständig auszufällen.

Man neutralisirt die Auflösung mit Salzsäure, fügt Chlormagnesium oder besser Chlormagnesium-Chlorammonium zu und zwar so viel, dass auf 1 Theil Borsäure wenigstens 2 Theile Magnesia kommen, dann setzt man Ammoniak zu und verdampft. Die Flüssigkeit muss soviel Ammonsalze enthalten, dass das Ammoniak keinen Niederschlag gibt, oder dass ein entstandener beim Erwärmen bald wieder verschwindet; sollte diess nicht geschehen, so genügt es, noch Salmiak zuzusetzen. Das Abdampfen nimmt man am besten in einer Platinschale vor, jedenfalls aber muss man es darin beendigen, wenn die Menge der Flüssigkeit dazu nöthigte, anfangs eine grosse Porzellanschale anzuwenden. Man kann während des Abdampfens von Zeit zu Zeit nochmals einige Tropfen Ammoniak zusetzen, doch schien es mir, als ob auch ohne diese Vorsicht die Borsäure in der Lösung genügend zurückgehalten würde, wahrscheinlich als borsaure Ammon-Magnesia.

Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen Rückstand auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht im mindesten mehr getrübt wird.

Dieser erste Rückstand enthält neben überschüssiger Magnesia den grössten Theil der Borsäure in Form borsaurer Magnesia, ein wenig aber geht immer in die Lösung über. Man dampft daher Filtrat und Waschwasser nach Zusatz von Ammoniak neuerdings zur Trockne, glüht,

behandelt mit siedendem Wasser und verfährt mit dem ungelöst bleibenden Rückstand wie das erste Mal.

Die zwei Rückstände glüht man zusammen in einem offenen Tiegel, und zwar so stark als möglich und hinlänglich lang, um die geringen Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, welche in denselben enthalten sein können. Nachdem man sie gewogen, braucht man nur die darin enthaltene Magnesia zu bestimmen. Es lässt sich diess vollführen, indem man die Substanz in einer Säure löst und die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia fällt. Weit schneller aber und fast eben so genau erreicht man das Ziel auf alkalimetrischem Wege, indem man den Rückstand in einem bestimmten Volumen titrirter Schwefelsäure in Siedehitze löst und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit bestimmt.

Es kommt zuweilen vor, dass die Lösung nicht vollständig ist, und ein geringer graulicher, schwerer, von borsaurer Magnesia leicht zu unterscheidender Rückstand bleibt. Derselbe ist ein wenig Platin, herstammend aus der Schale, in welcher man die Chlormagnesium enthaltende Mischung geglüht hat. Man muss es sammeln, wägen und von dem Gewicht der borsauren Magnesia abziehen. — Am besten glüht und wägt man die borsaure Magnesia in der Schale, in welcher man das Abdampfen vorgenommen und die man anfangs gewogen hat, denn es ist sehr schwierig, die letzten, fest anhaftenden Spuren des unlöslichen Rückstandes aus der Schale zu entfernen. In dem Falle braucht man, um jene nicht zu verlieren, die Schale nur mit der ersten Portion der titrirten Schwefelsäure auszuwaschen, welche zur Auflösung der borsauren Magnesia dienen soll.

Als ich die Methode probirte, fürchtete ich, es könne sich irgend ein unlösliches, Natron und Magnesia enthaltendes Doppelsalz bilden. Eine solche Bildung findet aber nicht Statt, namentlich wenn man es vermeidet, das Chlormagnesium-Chlorammonium zu einer noch kohlensaures Natron enthaltenden Lösung zu setzen.

Der Grad der Genauigkeit, welchen die Methode gewährt, lässt sich aus den beiden folgenden Analysen von durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtem Borax ersehen. Um die gewöhnlich gegebenen Bedingungen auch hier herzustellen, setzte ich dem Borax bald Chlornatrium, bald Chlorkalium zu, und um das Verfahren recht genau kennen zu lernen, wog und analysirte ich die Rückstände, welche bei den auf einander folgenden Abdampfungen und Glühungen erhalten wurden, gesondert.

1) Borax . . . . 0,764 Grm.
Chlornatrium . . 2,000 „
Summa 2,764 Grm. enthaltend Borsäure 0,280.

Zugesetzt wurden 3,2 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium-Chlorammonium.

Erster Rückstand	0,5720	somit Borsäure	0,2667 Grm.
darin Magnesia	0,3053		
Zweiter Rückstand	0,1040	„ „	0,0093 „
darin Magnesia	0,0947		
Dritter Rückstand	0,0645	„ „	0,0020 „
darin Magnesia	0,0625		
		Summa	0,2780 Grm.

2) Borax 0,764
Chlorkalium 2,000
Chlormagnesium-Chlorammonium 3,2.

Erster Rückstand	0,5640	somit Borsäure . . .	0,2678 Grm.
darin Magnesia	0,2962		
Zweiter Rückstand	0,0685	„ „	0,0082 „
darin Magnesia	0,0603		
Dritter Rückstand	0,0555	„ „	0,0019 „
darin Magnesia	0,0536		
		Summa	0,2779 Grm.

Man sieht aus beiden Versuchen, dass man mit Weglassung der dritten Abdampfung 0,276 Borsäure anstatt 0,280 erhalten haben würde. Mehrere andere Versuche will ich nicht mittheilen; es wurde bei denselben im Allgemeinen derselbe Grad der Annäherung erreicht.

Gleichwohl muss ich anerkennen, dass die Genauigkeit der Methode in Wirklichkeit nicht so gross ist, als es die erhaltenen Zahlen voraussetzen lassen, denn die grosse Annäherung rührt zum Theil von der Ausgleichung zweier entgegengesetzter Fehlerquellen her. In der That unterliegt es keinem Zweifel, dass bei dem Verfahren ein kleiner Verlust an Borsäure stattfindet, sei es durch Verflüchtigung, sei es weil immer ein wenig in Lösung übergeht, während man andererseits den Borsäuregehalt im Rückstand durch Bestimmung der Magnesia etwas zu hoch findet; denn mag man auch den Rückstand noch so sorgfältig auswaschen und lange glühen, immer enthält er noch einige Spuren von Chlor. Man kann sie in der Lösung des Rückstandes in Schwefelsäure leicht nachweisen. Niemals fand ich sie indessen so bedeutend, dass sie die Quelle eines irgend erheblichen Fehlers werden könnten.

Ich habe versucht, die Borsäure in einem sehr reinen Krystall von Axinit aus der Dauphiné nach der beschriebenen Methode zu bestimmen, nachdem derselbe mit drei Theilen eines Gemenges von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden war. Ich fand 4,79 Proc., somit eine Zahl, welche nur wenig von 4,50, dem Mittel der von Rammelsberg erhaltenen Resultate, abweicht.

Die beschriebene Methode der Borsäure-Bestimmung kann auch zur Analyse der Fluorborate sehr gut angewandt werden; denn schmilzt man diese mit kohlensauren Alkalien, so erhält man ein Gemenge von Fluor-Alkalimetall und borsaurem Alkali, in welchem man erst das Fluor dann die Borsäure bestimmen kann. Die einzige Vorsichtsmaassregel, welche man dabei beobachten muss, ist die, die Flüssigkeit durch Säurezusatz nie sauer werden zu lassen, weil sich sonst wieder ein Fluorborat bildet.

Man verfährt also:

Die mittelst kohlensauren Alkalis erhaltene Schmelze wird in Wasser gelöst und, soferne sie einen zu grossen Ueberschuss von jenem enthält, in der Hitze mit Salmiak digerirt, doch nur mit so viel, dass noch eine gewisse Menge des kohlensauren Alkalis unzersetzt bleibt; dann fällt man mit einer neutralen oder mit Ammon versetzten Chlorcalciumlösung. Der aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehende Niederschlag lässt sich leicht auswaschen; man trocknet ihn, glüht mässig, behandelt ihn mit Essigsäure, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und erhält so das Fluorcalcium in einem Zustande, in dem es sich leicht auswaschen lässt.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Chlorcalcium entstandenen Niederschlag abfiltrirt wurde, enthält alle Borsäure. Man bestimmt sie darin nach der oben beschriebenen Methode, nachdem man den zugesetzten Kalküberschuss mit kohlensaurem Ammon und einigen Tropfen oxalsaurem Ammon ausgefällt hat.

Die angegebene gewöhnliche Methode zur Trennung von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium ist ein wenig langwierig. Ich habe mehrmals versucht, in dem aus beiden gemischten Niederschlage das Fluorcalcium durch eine doppelte Wägung zu bestimmen, in der Art, dass ich das erste Mal nach schwachem, den kohlensauren Kalk nicht veränderndem Glühen wog, das zweite Mal dagegen nach so starkem, dass dabei aller kohlensaure Kalk in Aetzkalk überging. Die bei der zweiten Wägung beobachtete Gewichtsabnahme drückt das Gewicht der Kohlensäure aus und gestattet die Menge des kohlensauren Kalks und folgeweise, aus der Differenz, die Menge des Fluorcalciums zu berechnen. Diese Methode führt sehr rasch zum Ziele, gibt aber nur annähernde Resultate, weil bei der hohen

Temperatur, welche zur Zersetzung des kohlensauren Kalks erforderlich ist, das Fluorcalcium unter dem Einflusse des Wasserdampfes allmählich einen merklichen Gewichtsverlust erleidet.

Ich habe die oben beschriebene Methode zur Analyse des Fluorborkaliums angewandt, nachdem ich es mit der zwei- bis dreifachen Menge kohlensaurem Natron geschmolzen hatte. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

		berechnet	gefunden
K . .	39	30,95	— —
B . .	11	8,73	8,78 und 8,71
4 Fl .	76	60,32	58,19 und 58,52
	126	100,00.	

Die genaue Uebereinstimmung bei der Borbestimmung rührt offenbar von einer Compensation von Fehlern her; der Verlust an Fluor übertraf meine Voraussetzung. Ich glaube aber nicht, dass er gänzlich der Methode der Analyse zugeschrieben werden darf. Er rührt meiner Meinung nach theilweise von der Schwierigkeit her, beim Glühen des Fluorborates mit kohlensaurem Alkali eine schwache Entwickelung saurer Dämpfe gänzlich zu vermeiden, und es wäre vielleicht vortheilhaft, bei der Analyse von an Fluorbor so reichen Verbindungen, das kohlensaure Alkali durch kaustisches Alkali zu ersetzen. Der Grund, welcher mich den erlittenen Verlust der genannten Fehlerquelle zuschreiben lässt, ist der, dass ich eine ganz genaue Fluorbestimmung erhielt, als ich nach derselben Methode eine bekannte Mischung von reinem Fluornatrium und Borax analysirte.

Die Mischung enthielt:

Fluornatrium	0,420	=	Fluor	0,190
Borax	0,382	=	Borsäure	0,140.

Ich erhielt:

Fluorcalcium	0,3865	=	Fluor	0,1883
Borsäure	. . . . .			0,1362.

Bei Fluor und Borsäure enthaltenden Mineralien wird die genannte Fehlerquelle wahrscheinlich nicht zu fürchten sein, weil diese Mineralien erst bei einer sehr hohen Temperatur saure Dämpfe entwickeln.

Ueber die quantitative Bestimmung des Uranoxyds.

Von

H. Rose [1]).

Fällung des Uranoxyds durch Schwefelammonium.

Man kann das Uranoxyd vollständig aus seinen Lösungen in Säuren, nachdem sie durch Ammoniak gesättigt sind, ausser durch Ammoniak auch durch Schwefelammonium niederschlagen. Auch wenn die Lösung viel von ammoniakalischen Salzen enthält, so ist die Fällung vollständig. Nur kohlensaures Ammoniak oder kohlensaure Alkalien überhaupt dürfen nicht vorhanden sein. Der Niederschlag ist schwarz; wendet man einen grossen Ueberschuss des Schwefelammoniums an, so kann er braunroth werden. Er ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium nicht löslich. Durch Schwefelammonium kann man das Uranoxyd von mehreren Oxyden trennen, deren Scheidung sonst mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Das Auswaschen des Niederschlags geschieht mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium hinzugefügt worden ist.

Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag enthält kein Schwefeluran, und besteht wesentlich aus Uranoxydul. Wenn er durch ein grosses Uebermaass von Schwefelammonium gefällt worden ist, so kann er Schwefelammonium enthalten.

Nach dem Trocknen röstet man den Niederschlag, weil er etwas Schwefel enthalten könnte, und glüht das Geröstete in dem früher von mir beschriebenen Apparate in einem Strome von Wasserstoffgas [2]). Man erhält dann reines Uranoxydul. Da dasselbe indessen beim Erhitzen sehr empfindlich gegen kleine Mengen von Sauerstoff ist, und das um so mehr, je weniger stark es geglüht worden ist, so muss während der Reduction eine möglichst starke Hitze und während des allmählichen Erkaltens ein starker Strom von Wasserstoffgas angewandt werden. Enthielt die Lösung viel Kalisalze, oder Salze von anderen feuerbeständigen sehr starken Basen, oder ist die Fällung durch Schwefelkalium bewirkt worden, so können Kali oder andere Basen im Niederschlage enthalten sein.

Hr. Finkener löste 1,3238 Grm. Uranoxydul (durch Glühen von reinem Uranoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas erhalten) in Sal-

---

[1]) Vom Verfasser mitgetheilt.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

petersäure auf, neutralisirte die Lösung mit Ammoniak und fügte dann Schwefelammonium hinzu. Der Niederschlag wurde eine halbe Stunde hindurch geröstet, und sodann im Wasserstoffstrome geglüht. Es wurden 1,3240 Grm. Uranoxydul wieder erhalten. Dasselbe wurde sodann wiederum in Salpetersäure gelöst: Chlorbaryum brachte in der verdünnten Lösung keine Trübung hervor.

Trennung des Uranoxyds von anderen Metalloxyden.

Die Trennung des Uranoxyds von den meisten Metalloxyden, namentlich von solchen, welche aus ihren Lösungen vollständig durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, kann sehr gut auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, zu welchem Schwefelammonium hinzugefügt worden ist. Alle Oxyde, welche durch Schwefelammonium in Schwefelmetalle verwandelt werden, setzen sich als solche ab, während das in Uranoxydul verwandelte Uranoxyd sich im kohlensauren Ammoniak auflöst. Man lässt das Ganze in einem bedeckten Glase oder besser in einem verkorkten Kolben sich absetzen, wäscht zuerst den Niederschlag durch Decantiren mit Wasser aus, zu welchem man etwas Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak hinzugefügt hat, und bringt ihn endlich auf's Filtrum. Nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, welches die genannten Bestandtheile enthält, wird die filtrirte Flüssigkeit zuerst sehr gelinde erhitzt, um den grössten Theil des kohlensauren Ammoniaks zu verjagen, darauf wird das Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure zerstört, durch Salpetersäure das Uranoxydul in Oxyd verwandelt, dieses durch Ammoniak gefällt und durch's Glühen im Wasserstoffstrome in Oxydul verwandelt. Die Schwefelmetalle werden dann nach bekannten Methoden behandelt.

Zu einer Lösung von 0,849 Grm. krystallisirten salpetersauren Uranoxyds ($\dddot{\bar{U}}\,\ddddot{\bar{N}} + 6\,\dot{\bar{H}}$) wurden bedeutende Mengen von schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd und von essigsaurem Bleioxyd hinzugefügt, und das Ganze mit Schwefelammonium und mit kohlensaurem Ammoniak auf die oben angeführte Weise behandelt. Hr. Finkener erhielt 0,453 Grm. Uranoxydul, also 53,36 Proc. Aus 0,833 Grm. desselben Salzes erhielt er durch Erhitzen und nachheriges Glühen im Wasserstoffstrome 0,447 Grm. Uranoxydul, oder 53,66 Proc.

Wird auf diese Weise eine Lösung behandelt, die ausser Uranoxyd nur Zinkoxyd enthält, so verursacht die Abscheidung des Schwefelzinks Schwierigkeiten, da dasselbe beim Filtriren die Poren des Filtrums leicht

verstopft, was nicht der Fall ist, wenn das Schwefelzink mit anderen Schwefelmetallen gemengt ist. Man muss in jenem Falle das Schwefelzink vor dem Filtriren sich gut absetzen lassen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Arseniks.

Von

H. Rose [1]).

Zerlegung der arsenikalischen Verbindungen durch Schwefel.

In sehr vielen Verbindungen der Arseniksäure mit Metalloxyden kann man die Menge der letzteren und also auch die der Arseniksäure durch den Verlust sehr genau auf die Weise bestimmen, dass man jene Verbindungen mit Schwefel gemengt glüht, wodurch die Arseniksäure zu Arsenik reducirt, als Arsenik und Schwefelarsenik verflüchtigt und die Base in Schwefelmetall verwandelt wird. Glüht man die arseniksaure Verbindung mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so kann in sehr vielen Fällen das Schwefelmetall seiner Menge nach sehr genau gefunden werden. Diess ist namentlich bei den Verbindungen der Arseniksäure mit denjenigen Metalloxyden der Fall, welche in Schwefelmetalle von einer bestimmten Zusammensetzung verwandelt werden, wenn man sie mit Schwefel gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, also bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Bleis und des Kupfers.

Man bedient sich zu diesen Untersuchungen eines Apparats, wie ich ihn früher in Poggendorff's Annalen beschrieben habe [2]). Es ist hierbei zu bemerken, dass man den Porzellantiegel (einen solchen und nicht einen Platintiegel muss man hierbei anwenden) mit einem durchbohrten Porzellandeckel und nicht mit einem Platindeckel bedecken muss, auch wenn letzterer schon sehr beschädigt ist. Durch die sich verflüchtigenden Arsenikdämpfe wird derselbe so spröde und brüchig, dass er nach kurzer Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist, und dass man selbst fürchten muss, dass Stücke des brüchigen Arsenikplatins in den Tiegel während des Versuchs fallen. Es versteht sich, dass man diese Versuche unter

---

[1]) Vom Verfasser mitgetheilt.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

einem gut ziehenden Rauchfang anstellt, um nicht durch die Arsenikdämpfe zu leiden.

Man mengt die arseniksauren Verbindungen mit gepulvertem reinen Schwefel, und verfährt gerade so, wie bei der Bestimmung der genannten Metalloxyde als Schwefelmetalle. Man kann die arseniksauren Verbindungen im lufttrocknen wasserhaltigen Zustande, oder nach gelindem Glühen im wasserfreien Zustande anwenden. Gewöhnlich ist schon, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel gut gemengt hat, nach dem ersten Glühen im Wasserstoffgasstrome die Umwandlung des arseniksauren Metalloxyds in Schwefelmetall ganz vollendet; es ist indessen immer anzurathen die Operation zu wiederholen, und eine neue Menge von Schwefel anzuwenden, bis das Gewicht des Tiegels bei zwei Wägungen dasselbe bleibt.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate, aber nur bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den oben genannten Metalloxyden.

Die Verwandlung dieser arseniksauren Basen in Schwefelmetalle gelingt schon vollkommen, wenn man dieselben mit Schwefelpulver mengt und in einem bedeckten Porzellantiegel glüht. Man erhält auf diese Weise indessen die Schwefelmetalle nicht ganz rein, sie enthalten einen kleinen Ueberschuss von Schwefel, den sie nur durch's Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verlieren.

Arseniksaures Bleioxyd. — Aus 1,945 Grm. des schwach geglühten Salzes $2PbO + AsO^5$ erhielt Hr. Oesten nach einmaliger Behandlung mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome 1,372 Grm. Schwefelblei. Bei Wiederholung des Versuchs fand keine Gewichtsveränderung statt. Der Rechnung nach hätten 1,375 Grm. erhalten werden müssen.

Arseniksaures Eisenoxyd. — Das Salz war durch Fällung einer Eisenchloridlösung durch arseniksaures Natron erhalten worden. Nach dem Trocknen bei 100° verloren durch gelindes Glühen, wobei eine Lichterscheinung sich zeigte, 3,204 Grm. 0,875 Grm. Wasser. Das Pulver nahm dabei eine grünlich gelbe Farbe an. Durch die Behandlung mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhielt Hr. Oesten 1,052 Schwefeleisen FeS. Das Salz bestand also aus

			Sauerstoff
0,956	Grm.	Eisenoxyd	0,287
1,373	„	Arseniksäure	0,478
0,875	„	Wasser	0,778
3,204.			

Im Hundert besteht also das Salz aus:

Eisenoxyd	29,83
Arseniksäure	42,85
Wasser	27,32
	100,00.

Die Zusammensetzung des Salzes ist daher $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{s} + 8\dot{\mathrm{H}}$.

Das erhaltene Schwefeleisen war ganz frei von Arsenik.

Ebelmen hat schon vor längerer Zeit [1]) gefunden, dass die Arseniksäure vom Eisenoxyd auf die Weise getrennt werden kann, dass man die Verbindung in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas glüht; es bleibt dann Schwefeleisen zurück.

Arseniksaures Zinkoxyd. — Das Salz war durch's Fällen einer schwefelsauren Zinkoxydlösung durch arseniksaures Natron erhalten worden; letztere Lösung wurde in erstere, die im Ueberschuss vorhanden war, gegossen. Der Niederschlag liess sich sehr schwer auswaschen, und im Waschwasser war selbst nach einem Auswaschen von 8 Tagen noch die Gegenwart der Schwefelsäure nachzuweisen. Nach dem Trocknen bildete das Salz glasartige Stücke; es wurde geglüht, sodann mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome wiederum geglüht, und aus dem erhaltenen Schwefelzink das Zinkoxyd und die Arseniksäure berechnet. Hr. Oesten erhielt aus 2,867 Grm. des Salzes

			Sauerstoff
1,055	Grm.	Zinkoxyd	0,208
1,514	„	Arseniksäure	0,427
0,298	„	Wasser	0,265
2,867.			

Das erhaltene Schwefelzink war ganz frei von Arsenik.

Das Salz ist nicht von einer einfachen Zusammensetzung; es scheint eine Mengung von zwei Salzen zu sein, welche 2 und 3 Atome Zinkoxyd gegen ein Atom der Arseniksäure enthalten.

Arseniksaures Manganoxydul. — Die Verbindung war auf eine ähnliche Weise wie die vorige bereitet worden. Sie bildete wie diese nach dem Trocknen glasartige Stücke. Durch die Behandlung mit Schwefel und Wasserstoff erhielt Hr. Oesten aus 2,271 Grm. des getrockneten Salzes

			Sauerstoff
0,833	Grm.	Manganoxydul	0,190
1,133	„	Arseniksäure	0,394
0,305	„	Wasser	0,271
2,271.			

[1]) Ann. de Chimie et de Physique 3te Reihe. Bd. 25, S. 98.

Das erhaltene Schwefelmangan war ganz frei von Arsenik.

Das Salz hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das Zinkoxydsalz.

Arseniksaures Kupferoxyd. — Es war dieses Salz auf dieselbe Weise wie die beiden vorhergehenden dargestellt worden, durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit arseniksaurem Natron. Es entstand dadurch ein sehr voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch langes Waschen mit heissem Wasser (14 Tage hindurch) sehr zusammenschrumpfte und eine hellgrüne Farbe bekam. Getrocknet bildete er ein hellgrünes lockeres Pulver und keine glasartige Stücke, wie die Verbindungen des Zinkoxyds und des Manganoxyduls mit der Arseniksäure. Hr. Oesten erhielt durch's Glühen und durch Behandlung der geglühten Masse mit Schwefel im Wasserstoffstrome aus 1,160 Grm.:

			Sauerstoff
0,641	Grm.	Kupferoxyd	0,129
0,458	„	Arseniksäure	0,159
0,061	„	Wasser	0,054
1,160.			

Das erhaltene Schwefelkupfer enthielt kein Arsenik.

Das untersuchte arseniksaure Kupferoxyd enthält also fast 4 Atome Kupferoxyd gegen 1 Atom Arseniksäure [1]).

Arseniksaures Nickeloxyd. — Da man aus dem Gewicht des Schwefelnickels, wenn dasselbe aus dem Nickeloxyde oder aus anderen Nickelverbindungen durch's Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas dargestellt worden ist, nicht mit Sicherheit die Menge des Nickels bestimmen kann [2]), so ist es nicht nöthig bei der Untersuchung des arseniksauren Nickeloxyds dasselbe einer solchen Operation zu unterwerfen. Man braucht nur das Salz mit Schwefelpulver gemengt in einem bedeckten Porzellantiegel zu glühen. Es ist nicht einmal nöthig dabei eine so starke Hitze anzuwenden, dass das entstandene Schwefelnickel zusammenschmilzt; es genügt durch eine einfache Lampe bei mässiger Rothglühhitze so lange zu erhitzen, bis auf der Innenseite des Porzellandeckels kein rothes Schwefelarsenik, das schwerer flüchtig als der überschüssige Schwefel ist, sich mehr absetzt. Dann ist das zurückbleibende Schwefelnickel frei von Arsenik.

Arseniksaures Kobaltoxyd. — Da noch weniger als das Schwefelnickel das Schwefelkobalt mit Sicherheit seinem Gewichte nach bestimmt

---

[1]) Wird phosphorsaures Kupferoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome geglüht, so wird es nicht zersetzt, und verändert sein Gewicht nicht.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 131.

werden kann, wenn man es durch Glühen mit Schwefel in einem Wasserstoffgasstrome aus mehreren Kobaltverbindungen dargestellt hat, so ist es überflüssig zur Verjagung des Arseniks das arseniksaure Kobaltoxyd bei seiner Untersuchung im Porzellantiegel mit Schwefel gemengt in einem Wasserstoffstrome zu erhitzen. Es ist indessen weit schwerer aus dem arseniksauren Kobaltoxyde das Arsenik vollständig zu verjagen, als aus dem Nickelsalze. Selbst bei wiederholter Behandlung mit Schwefel konnten im erhaltenen Schwefelkobalt Spuren von Arsenik aufgefunden werden; und diese wurden auch nicht daraus entfernt, wenn das Erhitzen durch das Gebläse unterstützt wurde. Man gelangt indessen zum Ziele, wenn man ein erhaltenes Schwefelkobalt, das grössere oder geringe Mengen von Arsenik enthält, mit Salpetersäure oxydirt, das Ganze zur Trockniss abdampft, glüht, alsdann mit Schwefel mengt und wieder glüht.

Arseniksaures Silberoxyd. — Diese Verbindung wird schon durch Wasserstoffgas beim Glühen zersetzt; es ist indessen nicht möglich selbst durch langes und oft erneuertes Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas alles Arsenik auszutreiben. Löst man das erhaltene metallische Silber in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein geringer schwarzer Rückstand ungelöst. 1,712 Grm. des wasserfreien arseniksauren Silberoxyds gaben 1,224 Grm. metallisches Silber, in welchem indessen noch 0,026 Grm. Arsenik enthalten waren, denn jene Menge des Salzes enthält 1,198 Grm. Silber.

Wird das arseniksaure Silberoxyd mit Schwefel gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so kann auch auf diese Weise das Arsenik nicht völlig fortgetrieben werden. Hr. Finkener erhielt aus 1,1675 Grm. des wasserfreien Salzes 0,8248 Grm. metallisches Silber, nachdem das Mengen mit Schwefel und das Glühen im Wasserstoffstrome viermal wiederholt worden war. Da im Salze nur 0,817 Grm. Silber enthalten sind, so waren noch 0,0068 Grm. Arsenik im erhaltenen Silber. Dasselbe hinterliess auch bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure einen geringen schwarzen Rückstand, der in Königswasser unter Abscheidung von Chlorsilber sich löste. Die saure Lösung gab mit schweflichter Säure behandelt mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag von gelbem Schwefelarsenik.

Arseniksaure Thonerde. — Durch's Glühen derselben nach der Mengung mit Schwefel in einem Strome von Wasserstoffgas ist es nicht möglich das Arsenik vollständig von der Thonerde zu verjagen. Durch's Glühen der arseniksauren Thonerde in einem Strome von Wasserstoffgas ohne Zusatz von Schwefel kann man zwar die Thonerde von der grössten Menge der Arseniksäure trennen, welche als metallisches Arsenik

verflüchtigt wird; es ist indessen nicht möglich, sie vollständig davon zu befreien. Sie erhält sowohl wenn sie mit, als auch wenn sie ohne Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht wird, eine schwarzgraue Farbe; beim Glühen an der Luft wird sie ohne merkliche Gewichtsveränderung wiederum weiss, gibt aber mit Cyankalium geschmolzen, einen wiewohl nicht sehr starken Spiegel von Arsenik.

Arseniksaure Ammoniak-Magnesia. — Eben so wenig wie aus der arseniksauren Thonerde lässt sich aus der arseniksauren Magnesia das Arsenik leicht und vollständig durch's Erhitzen mit Schwefel austreiben. Sie verliert zwar dabei bedeutend an Arsenik, das sich als rothes Schwefelarsenik verflüchtigt, aber auch nach mehrmaliger Behandlung mit Schwefel konnte die zurückbleibende Magnesia nicht vollständig davon befreit werden.

Da es für die leichtere Bestimmung der Arseniksäure von Wichtigkeit ist, in der arseniksauren Ammoniak-Magnesia schneller die Arseniksäure bestimmen zu können, als durch längeres Trocknen derselben bei 100°, so habe ich noch mehrere Versuche angestellt, um aus diesem Salze die Arseniksäure vollständig auszutreiben. Aber alle diese Versuche haben zu keinem günstigen Resultate geführt. Bekanntlich verliert das Salz schon durch schnelles Erhitzen Arsenik, das aus der Arseniksäure durch die Einwirkung des frei werdenden Ammoniaks reducirt wird, aber auch durch's Glühen mit kohlensaurem Ammoniak glückte die vollständige Austreibung des Arseniks nicht. Wird das Salz in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es beständig Arsenik, aber auch durch eine lange Behandlung ist dasselbe nicht vollständig zu vertreiben. 1,100 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, welche 0,231 Grm. Magnesia enthalten, wogen nach einem achtstündigen starken Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas 0,357 Grm.

Durch ein anfangs sehr vorsichtiges Erhitzen des Salzes kann man es dahin bringen, aus demselben das Ammoniak zu verflüchtigen, ehe dasselbe reducirend auf die Arseniksäure einwirken kann. 1,081 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, die 0,882 Grm. arseniksaure Magnesia ($\dot{M}g^2 \dddot{A}s$) enthalten, wurden zuerst bei einer Temperatur von 100° bis 200° und dann 4 Stunden hindurch bei 300° bis 400° erhitzt, sodann einer schwachen, und endlich einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt. Es wurden 0,890 Grm. arseniksaure Magnesia von rein weisser Farbe erhalten, deren Gewicht nach dreimaligem starken Glühen beständig blieb. Da aber zur Erlangung dieses Resultats mehr Zeit und Vorsicht erfordert wird, als man zum Trocknen des Salzes bei 100° bedarf, und man doch nicht sicher sein kann, ob beim Glühen nicht Spuren von

Arsenik sich verflüchtigt haben, so muss man es vorziehen, die Menge der Arseniksäure wie bisher aus dem bei 100° getrockneten Salze zu bestimmen.

Es sind nicht nur die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit den Metalloxyden, welche durch's Glühen mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelt werden, sondern auch die Verbindungen des metallischen Arseniks mit den Metallen der oben erwähnten Oxyde. Man kann aus diesen Arsenikmetallen das Arsenik auf die beschriebene Weise verjagen, obgleich diess schwieriger gelingt als bei den oxydirten Verbindungen. Es sind hierüber mehrere Versuche angestellt, die weiter ausgedehnt wurden, da es in technischer Hinsicht wichtig erschien, das Arsenik aus mehreren in der Natur vorkommenden Arsenikmetallen mit leichterer Mühe als durch die bisherigen Verfahrungsarten auszutreiben.

Arsenikeisen.

Arsenikeisen von Breitenbrunn in Sachsen. Dasselbe hat nach Behncke[1]) folgende Zusammensetzung:

Schwefel	1,10
Arsenik	69,85
Antimon	1,05
Eisen	27,41
	99,41.

Hr. Oesten erhielt aus 1,396 Grm. des Minerals von derselben Stufe, welche zur Untersuchung von Behncke gedient hatte, bei der Behandlung im fein gepulverten Zustande mit Schwefel in einer Wasserstoffgasatmosphäre 0,620 Grm. Schwefeleisen FeS. Diese entsprechen 28 Proc. Eisen in der Verbindung. Dass ein halbes Procent mehr davon gefunden wurde, als Behncke angibt, kommt von dem Antimongehalte des Minerals, das nicht oder nur zum kleinsten Theile verflüchtigt werden konnte.

Arsenikkies von Rothzechau bei Landshuth in Schlesien. Er enthält nach Behncke:

Schwefel	19,77
Arsenik	44,02
Antimon	0,92
Eisen	34,83
	99,54.

[1]) Pogg. Ann. Bd. 98, S. 187.

Das Mineral wurde, ohne mit Schwefel gemengt zu werden, in einem Strome von Wasserstoffgas 4 Stunden hindurch geglüht. Es verlor dadurch nur 30 Proc. am Gewicht. Man sieht hieraus, dass ein Uebermaass von Schwefel dazu gehört, um das Arsenik vollständig aus dem Arsenikkies zu vertreiben; denn die Schwefelmenge im Mineral ist gerade hinreichend um mit dem Eisen Schwefeleisen im Minimum (FeS) zu bilden. Erhitzt man den Arsenikkies in einem Kölbchen für sich, so sublimirt sich bekanntlich vorzüglich neben etwas rothem Schwefelarsenik nur metallisches Arsenik. Wird der Arsenikkies mit Schwefel gemengt in einem Wasserstoffgasstrome geglüht, so verwandelt er sich vollständig in das Schwefeleisen FeS, das kein Arsenik enthält.

Arseniknickel.

Kupfernickel. Dasselbe wurde im fein zertheilten Zustande mit Schwefel gemengt im Porzellantiegel (ohne Mitwirkung eines Wasserstoffgasstromes) über einer einfachen Lampe erhitzt, wodurch das erzeugte Schwefelnickel nicht zum Schmelzen kam. Die Operation wurde mit neuem Schwefel so oft wiederholt bis auf der Innenseite des Porzellandeckels kein rothes Schwefelarsenik mehr zu bemerken war; es war, um diess zu erreichen, ein dreimaliges Glühen nothwendig. Das erhaltene Schwefelnickel zeigte nur Spuren von Arsenik, die aus demselben auch nicht verjagt werden konnten, als es, mit neuem Schwefel gemengt, vermittelst eines kleinen Gebläses erhitzt wurde, wodurch das Schwefelnickel zum Schmelzen kam. Als dasselbe aber darauf in Salpetersäure gelöst wurde, die Lösung abgedampft, und das Oxydirte nach dem Glühen mit Schwefel gemengt über der einfachen Lampe erhitzt wurde, wurde das erhaltene Schwefelnickel ganz frei von Arsenik befunden.

Da die Nickelspeise sich ähnlich wie das Kupfernickel verhält, so könnte man diese Methode im Grossen benutzen, um arsenikfreies Nickel aus dem Arseniknickel darzustellen.

Wenn man dasselbe im feingepulverten Zustande mit Schwefel mengt, das Gemenge erhitzt, darauf das erhaltene Schwefelnickel röstet und wiederum mit Schwefel gemengt erhitzt, so könnte man leicht ein arsenikfreies Schwefelnickel erzeugen. Wird dasselbe dann durch's Rösten möglichst oxydirt, so kann aus der Verbindung mit Nickeloxyd die Schwefelsäure durch starkes Glühen entfernt werden, worauf das Nickeloxyd auf die bekannte Weise durch reducirende Gasarten in metallisches Nickel verwandelt wird.

Diese Methode der Darstellung des metallischen Nickels würde sich von den bekannten Methoden durch ihre Einfachheit empfehlen. Sie würde desshalb besonders solchen Darstellungsmethoden vorzuziehen sein, bei welchen ein Auswaschen angewandt wird, das im Grossen immer mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Arsenikkobalt.

Das Arsenik lässt sich vom Kobalt nicht so leicht als vom Nickel durch Schwefel verjagen; wesshalb eine kobalthaltige Nickelspeise schwerer vom Arsenik befreit werden kann als eine kobaltfreie.

Glanzkobalt. In diesem Minerale sind die Bestandtheile inniger verbunden als in Verbindungen, die mit demselben eine gleiche atomistische Zusammensetzung theilen, wie Arsenikkies und Nickelglanz.

Es ist in der That merkwürdig, wie verschieden sich diese drei Mineralien gegen Reagentien verhalten. Der Glanzkobalt verändert sich nicht, wenn er im Kölbchen auch ziemlich stark erhitzt wird. Es ist diess auffallend, da er eine Schwefelverbindung CoS^2 und eine Arsenikverbindung $CoAs^2$ enthält, die beide für sich erhitzt einen Theil des Schwefels und des Arseniks bei nicht sehr bedeutender Hitze verlieren. Der Arsenikkies, der freilich mit dem Glanzkobalt nicht dieselbe Krystallform theilt, gibt beim Erhitzen, wie schon oben angeführt, ausser etwas Schwefelarsenik vorzüglich metallisches Arsenik; aus dem Nickelglanz verflüchtigt sich beim Erhitzen Schwefelarsenik.

Ebenso verschieden ist das Verhalten der drei Mineralien gegen Salpetersäure und gegen Königswasser. Während die Schwefelverbindungen der Metalle sich gegen diese Säuren auf die Weise verhalten, dass die Metalle früher als der Schwefel oxydirt werden, und jene schon vollständig aufgelöst sein können, während ein bedeutender Theil des Schwefels noch nicht oxydirt ist, verhalten sich zwar Arsenikkies und Nickelglanz auf diese Weise, nicht aber Glanzkobalt. Wird dieser der Einwirkung jener Säure unterworfen, so lösen sich Schwefel, Arsenik und Kobalt gleichförmig auf, was man bei Anwesenheit der Verbindung CoS^2 im Mineral gewiss nicht vermuthen sollte. Nur bisweilen scheiden sich bei der Lösung in Salpetersäure, aus welcher sich viel arsenichte Säure absetzt, die in Salpersäure sehr schwer löslich ist, Spuren von Schwefel ab, die indessen von der kleinen Menge des im Kobaltglanz enthaltenen Arsenik-Schwefeleisens herrühren können. Dieses auffallende Verhalten des Glanzkobalts gegen Salpetersäure und Königswasser ver-

anlasste Klaproth bei einer Analyse desselben nur 0,5 Proc. Schwefel in demselben anzunehmen, während er fast 20 Proc. davon enthält[1]).

Wird der Glanzkobalt im sehr fein gepulverten Zustande mit Schwefel durch eine einfache Lampe erhitzt, so verändert er sich sehr wenig; auch bei stärkerer Hitze in einem Wasserstoffgasstrome wird er durch Schwefel fast gar nicht zersetzt. Oxydirt man ihn aber mit Salpetersäure, und behandelt die geglühte oxydirte Masse mit Schwefel, so findet eine Zersetzung statt, und Arsenik wird ausgetrieben, doch schwieriger als diess beim Kupfernickel der Fall ist, und es gehört ein öfteres Oxydiren und öftere Behandlung mit Schwefel dazu um vollständig alles Arsenik zu verjagen.

Zerlegung der arseniksauren Verbindungen durch Chlorammonium.

Man kann in manchen arseniksauren Verbindungen die Menge der Base auf keine Weise schneller und sicherer bestimmen, als durch die Behandlung derselben mit Chlorammonium. Es sind indessen vorzugsweise die arseniksauren Alkalien, welche auf diese Weise leicht und vollständig, gewöhnlich schon nach einmaliger Behandlung mit Chlorammonium, in Chlormetalle verwandelt werden. Bei weitem schwerer werden die Verbindungen der Arseniksäure mit den alkalischen Erden zerlegt und aus der arseniksauren Magnesia lässt sich nur unvollständig durch Behandlung mit Salmiak das Arsenik austreiben.

Werden arseniksaure Metalloxyde mit Chlorammonium erhitzt, so werden mehrere Oxyde zu Metallen reducirt, die aber Arsenik enthalten. Man kann auch dann nicht die Metalle der arseniksauren Verbindungen ganz rein von Arsenik erhalten, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Bilden hierbei die Metalle flüchtige Chlorverbindungen, so ist eine theilweise Verflüchtigung derselben nicht zu vermeiden.

Arseniksaures Eisenoxyd. 1,3048 Grm. des wasserfreien (geglühten) Salzes gaben mit Chlorammonium gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht 0,3984 Grm. metallisches Eisen, also 30,53 Proc.; obgleich in der Verbindung nur 28,71 Proc. Eisen enthalten sind, so war der Porzellandeckel nach der Operation am Rande mit einer Haut von Eisenoxyd überzogen. Das erhaltene Eisen gab nach der Lösung in Chlorwasserstoff mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, und Er-

---

[1]) Klaproth, Beiträge Bd. 2, S. 302.

hitzen mit einer Lösung von schweflichter Säure, durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik.

Arseniksaures Kobaltoxyd und arseniksaures Nickeloxyd gaben durch die Behandlung mit Chlorammonium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas Metalle, deren Lösungen auf dieselbe Weise behandelt, Schwefelarsenik lieferten, obgleich das Glühen mit Chlorammonium zweimal wiederholt worden war. Nur arseniksaures Kupferoxyd gab auf ähnliche Weise behandelt, metallisches Kupfer, das bei der Untersuchung frei von Arsenik befunden wurde. Aber während der ganzen Operation verflüchtigte sich Kupferchlorür, und das entweichende Wasserstoffgas brannte mit starker lazurblauer Flamme.

Ich hatte diesen Erfolg nicht erwartet, da Cyanmetalle auf ähnliche Weise behandelt, so vollständig reducirt werden, dass man die Zusammensetzung der Cyanverbindung aus der Menge des erhaltenen Metalls in vielen Fällen sehr gut bestimmen kann [1]). Es sind indessen nur solche Cyanverbindungen der Behandlung mit Chlorammonium und Wasserstoffgas unterworfen worden, welche Cyankalium enthalten. Das entstandene Chlorkalium verhinderte die Verflüchtigung des gleichzeitig entstandenen anderen Chlormetalls, indem es mit demselben eine Doppelverbindung bildete, in welcher das Wasserstoffgas das Chlormetall zu Metall vollständig reducirte, ohne dass vor der Reduction eine theilweise Verflüchtigung stattfinden konnte.

Zerlegung der arseniksauren Verbindungen durch einfach und zweifach schwefelsaures Ammoniak.

Das zweifach schwefelsaure Ammoniak zersetzt beim Erhitzen die arseniksauren Verbindungen, wie Hr. Finkener gezeigt hat, schneller als das Chlorammonium, reducirt beim Schmelzen die Arseniksäure und verjagt das Arsenik in vielen Fällen vollständiger als das Chlorammonium. Die Versuche müssen in Porzellantiegeln angestellt werden. Man erhitzt so lange bis das überschüssige ammoniakalische Salz verflüchtigt ist. Da besonders im Anfange ein starkes Schäumen und Sprützen stattfindet, so thut man gut im Porzellantiegel erst das saure schwefelsaure Ammoniak zum Schmelzen zu bringen, und dann nach und nach die arsenikalische Verbindung im gepulverten Zustande einzutragen. Man wendet ungefähr die sieben bis achtfache Menge des ammoniakalischen Salzes an.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 500.

Aber durch das Schmelzen des sauren Salzes in den Porzellantiegeln wird die Glasur derselben stark angegriffen. Wenn nach gänzlicher Verflüchtigung des sauren schwefelsauren Ammoniaks die arseniksaure Verbindung vollständig in eine schwefelsaure umgewandelt worden ist, so kann man aus dem Gewicht derselben nicht mit Sicherheit die Menge der Base der arseniksauren Verbindung berechnen, da die schwefelsaure Verbindung mit schwefelsauren Basen verunreinigt ist, die durch Einwirkung des sauren schwefelsauren Ammoniaks auf die Materie des Tiegels erzeugt worden sind. Man erhält daher mehr der schwefelsauren Verbindung als man erhalten sollte. Dieselbe ist indessen in den meisten Fällen frei von Arsenik.

Statt des zweifach schwefelsauren Ammoniaks kann auch das neutrale schwefelsaure Ammoniak angewandt werden. Dasselbe zersetzt beim Schmelzen das arseniksaure Salz ebenfalls, und treibt aus demselben das Arsenik aus. Es scheint indessen, dass das saure ammoniakalische Salz die gänzliche Vertreibung des Arseniks leichter zu bewirken im Stande ist.

Es wäre besonders wichtig, die arseniksaure Ammoniak-Magnesia schnell und vollständig in schwefelsaure Magnesia zu verwandeln, die ihrem Gewichte nach leicht bestimmt werden kann. Schon durch einmaliges Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak lässt sich diess bewirken; das erhaltene Salz ist vollkommen frei von Arsenik. Aber aus den angeführten Gründen bekommt man an Gewicht mehr als man erhalten sollte. Hr. Finkener erhielt aus 0,7486 Grm. von $2\,MgO + \ddot{N}H^4O + AsO^5 + \ddot{H}O$ 0,4992 Grm. schwefelsaure Magnesia, also 63,91 Proc. Arseniksäure statt 60,53 Proc. die darin enthalten sind. Eine ähnliche Gewichtszunahme erhielt er, als er gewogene Mengen von krystallisirtem arseniksauren Kali in arseniksaure Ammoniak-Magnesia verwandelte, und diese durch saures schwefelsaures Ammoniak zersetzte. Es wurden in drei Versuchen 67,02, 67,48 und 66,29 Proc. Arseniksäure statt 63,91 Proc. erhalten, die im arseniksauren Kali enthalten sind.

Durch einmaliges Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Ammoniak habe ich auf ähnliche Weise wie die arseniksaure Ammoniak-Magnesia arseniksaures Natron, arseniksaure Kalkerde und arseniksaures Bleioxyd in schwefelsaure Salze verwandelt, in welchen nicht die kleinsten Mengen von Arsenik entdeckt werden konnten. Auch arseniksaures Kobaltoxyd verlor durch's Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak leichter das Arsenik, als durch Behandlung mit Schwefel. Sonderbarer Weise wurden nach mehreren Versuchen in dem schwefelsauren Kali, das durch Behandlung des krystallisirten ar-

seniksauren Kali's vermittelst zweifach schwefelsauren Ammoniaks erhalten worden war, Spuren von Arsenik nachgewiesen, selbst wenn das Schmelzen wiederholt worden war.

Was aber der Anwendung des zweifach schwefelsauren Ammoniaks einen technischen Werth geben kann, ist, dass man durch dasselbe den Arsenik aus Arsenikmetallen schneller und vollkommener als durch Schwefel auszutreiben vermag. Ich habe Kupfernickel im geschlämmten Zustande durch Schmelzen mit dem ammoniakalischen Salze vom Arsenik befreit; das erhaltene basisch-schwefelsaure Nickeloxyd enthielt nur eine Spur von Arsenik, die unstreitig nur von minder feinen Theilchen des Arsenikmetalls herrührte. Glanzkobalt (von Tunaberg in Schweden), der der Einwirkung des Schwefels widersteht, wird im sehr fein zertheilten Zustand durch einmaliges Schmelzen vollkommen zersetzt, so dass im erhaltenen basisch schwefelsauren Kobaltoxyd kein Arsenik aufzufinden ist. Bei der Zersetzung dieser Arsenikmetalle durch das ammoniakalische Salz findet zuerst ein sehr starkes Schäumen statt, so dass man die Masse erst in einer Schaale und nur später im Porzellantiegel bis zur gänzlichen Verflüchtigung des ammoniakalischen Salzes erhitzen muss.

Ich bin der Meinung, dass bei der Darstellung eines arsenikfreien Nickels im Grossen das schwefelsaure Ammoniak mit Vortheil wird angewandt werden können. Dasselbe ist leicht und wohlfeil durch Zerlegung von Gaswasser, oder von andern Flüssigkeiten, welche kohlensaures Ammoniak enthalten, vermittelst Schwefelsäure oder Gyps zu erhalten. Eine Schwierigkeit wird indessen darin liegen, passende Gefässe zu finden, welche beim Schmelzen des schwefelsauren Salzes nicht oder nur wenig angegriffen werden.

Zerlegung der arseniksauren Salze durch Alkalien.

In einigen wenigen arseniksauren Salzen kann man die Arseniksäure von den Basen trennen, wenn man sie im ungeglühten und fein zertheilten Zustande mit einer Lösung von Alkalihydrat oder von kohlensaurem Alkali kocht. Es scheinen besonders nur schwächere Basen zu sein, welche auf diese Weise vollständig von der Arseniksäure getrennt werden können.

Arseniksaures Eisenoxyd. — Das nicht geglühte Salz wurde, mit einer Lösung von Kalihydrat übergossen, schon bei gewöhnlicher Temperatur braun. Nach dem Kochen wurde aus der vom Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden. Hr. Finkener erhielt 42,10 Proc. Arsenik-

säure, während eine oben S. 415 angeführte Untersuchung darin 42,85 nachgewiesen hatte.

Arseniksaures Kupferoxyd. — Das trockene Pulver wurde längere Zeit hindurch mit einer Lösung von Kalihydrat gekocht, wodurch es schwarz wurde. Nach dem vollständigen Auswaschen wurde das Kupferoxyd geglüht. Hr. Oesten erhielt aus 0,901 Grm. des Salzes 0,492 Grm. Kupferoxyd oder 54,60 Proc., während die oben angeführte Untersuchung 55.26 Proc. ergeben hatte. Das erhaltene Kupferoxyd war ganz frei von Arsenik.

Arseniksaures Zinkoxyd. — Das Salz war nach dem Glühen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht worden. Es wurde dadurch sehr unvollständig zersetzt, desshalb in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Kalihydrat gesättigt, und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht. Hr. Oesten erhielt auf diese Weise aus 1,885 Grm. des geglühten Salzes nach dem ersten Kochen 1,388 Grm. und nach dem zweiten 0,916 Grm. Zinkoxyd oder 48,6 Proc. des geglühten Salzes, während nach einer oben angeführten Untersuchung nur 41,06 Proc. darin enthalten sind. Das Zinkoxyd enthielt daher noch eine bedeutende Menge von Arseniksäure.

Arseniksaures Manganoxydul. — Durch's Kochen mit Kalihydrat oxydirte sich das Oxydul und wurde braun. Aus 2,322 Grm. des Salzes erhielt Hr. Oesten 1,034 Grm. oder 41,38 Proc. Manganoxydul. Diess stimmt zwar mit einer oben angeführten Untersuchung desselben Salzes, nach welcher 41,08 Proc. Manganoxydul darin enthalten sind. Das erhaltene Oxyd-Oxydul war indessen nicht frei von Arsenik; mit Cyankalium im Kölbchen geschmolzen, gab es einen Spiegel von Arsenik. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalihydrat gekocht. Aber auch das so behandelte Oxyd gab mit Cyankalium geschmolzen wiederum einen Spiegel von Arsenik.

Ueber die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure durch übermangansaures Kali.

Von

Sigismund Feldhaus.

In dem Aprilhefte des Archivs der Pharm. 1860 habe ich die volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure vermittelst des überman-

gansauren Kali's mitgetheilt. Ich benutzte diese Methode zur quantitativen Ermittelung des Salpetrigsäureäthyläthers in Mischungen mit Alkohol. Nebenbei hatte ich erwähnt, dass die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure in der rothen rauchenden Salpetersäure durch Chamäleon bestimmt werden könnten.

Mohr erwähnt dieser Mittheilung, Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Aufl. S. 192 und bemerkt, dass man die rothe rauchende Salpetersäure nicht verdünnen dürfe, weil dadurch Zersetzungen stattfinden; es hätten 10 CC. einer gelben Salpetersäure im unverdünnten Zustande 7,5 CC. Chamäleon und auf 50 CC. mit Wasser verdünnt nur 1,8 CC. erfordert, und da durch den Zusatz des Chamäleons Verdünnung eintrete, so läge schon darin eine Fehlerquelle.

Ich habe hieraus Veranlassung genommen, die erwähnte Methode nochmals zu prüfen und zugleich ihren Werth durch Vergleichung mit Gewichtsanalysen klar zu stellen.

Die reine salpetrige Säure ist bekanntlich eine blaue Flüssigkeit, die sich, stark abgekühlt, mit Wasser von 0° zu einer farblosen Flüssigkeit verbindet, welche als das Hydrat der salpetrigen Säure angesehen werden muss. Im concentrirten Zustande wird dieses durch die geringste Erwärmung zersetzt, indem Stickoxydgas entweicht. Es scheint, dass der Widerstand dieser Verbindung gegen die Wärme mit der Verdünnung zunimmt, denn man kann salpetrigsaure Salze mit Säuren zersetzen, ohne eine Spur Stickoxydgas zu entwickeln, wenn die Verdünnung mit Wasser gross genug ist. Da diese Lösungen farblos sind, im Uebrigen das Verhalten der salpetrigen Säure zeigen, so darf man annehmen, dass dieselbe als Hydrat darin enthalten ist. Dass wasserfreie salpetrige Säure, erkennbar an der blauen Farbe, in wässriger Salpetersäure auftreten kann, steht dieser Annahme nicht entgegen.

Bei den Bestimmungen der salpetrigen Säure bediente ich mich des krystallisirten, sorgfältig getrockneten Silbernitrits. 0,1656 dieses Präparats gaben beim Glühen 0,1161 metallisches Silber (70,11 Proc.), bei einer zweiten Probe gaben 0,6712 . . . 0,4698 (70,00 Proc.), es war mithin reines $AgNO^4$, denn diess enthält 70,13 Proc. Silber.

I. Bestimmung mit Uebermangansäure.

Die Maassflüssigkeit war aus umkrystallisirtem übermangansaurem Kali dargestellt, welches von Chlormetall frei war. Um das Urtheil ganz unbefangen zu erhalten, wurde der Gehalt dieser Lösung erst nach den Versuchen mit Kleesäure ermittelt und dann die Rechnungen vorgenommen. Zur Auflösung des Silbernitrits wurde Wasser verwendet, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure oder Schwefelsäure das überman-

gansaure Kali im Verlauf einer halben Stunde nicht veränderte. Destillirtes Wasser, welches nicht mit besonderer Vorsicht bereitet wurde, entfärbt so viel Chamäleon, dass die Richtigkeit der Analyse dadurch nicht unerheblich beeinträchtigt wird. Die Prüfung des Wassers auf reducirende Substanzen ist bei genauen Chamäleonanalysen unerlässlich. Bei den nachstehend mitgetheilten Versuchen wurde die Lösung des Silbersalzes in sehr schwach angesäuertem Wasser bewirkt, die Oxydation der salpetrigen Säure mittelst der Maassflüssigkeit bis fast zu Ende geführt, und dann erst die Lösung stark sauer gemacht und bis zur lichtrothen Farbe das übermangansaure Kali zugetröpfelt. Bei vollständig beendeter Reaction bleibt die Färbung der Flüssigkeit in einem vor Staub geschützten Becherglase eine Stunde und länger unverändert.

0,4844 Silbernitrit, 250 CC. Wasser mit Salpetersäure, verbrauchten 17,5 CC. Chamäleonflüss., berechnet 17,61 CC.

0,4975 Silbernitrit, 500 CC. Wasser mit Schwefelsäure, entfärbten 18 CC., berechnet 18,15 CC.

0,5498 Silbernitrit, 100 CC. Wasser mit Salpetersäure, entfärbten 19,6 CC., berechnet 19,96 CC.

0,3437 Silbernitrit, 300 CC. Wasser mit Schwefelsäure, entfärbten 12,4 CC., berechnet 12,49 CC.

0,4690 Silbernitrit, 500 CC. Wasser mit Schwefelsäure, entfärbten 17,2 CC., berechnet 17,05 CC.

0,3778 Silbernitrit, 200 CC. Wasser und Schwefelsäure, entfärbten 13,6 CC., berechnet 13,73 CC.

0,2235 Silbernitrit, 200 CC. Wasser und Salpetersäure, verbrauchten 8 CC., berechnet 8,12 CC.

0,3644 Silbernitrit, 500 CC. Wasser und Schwefelsäure, verbrauchten 13,2 CC., berechnet 13,18 CC.

Diese Versuche setzen die Anwendbarkeit der Methode ausser allem Zweifel. Eine Verdünnung auf ungefähr das 2000fache des Aequivalentgewichts der salpetrigen Säure, also auf 0,154 Grm. Silbernitrit 200 CC. Wasser, ist zu empfehlen. Bei viel geringerer Verdünnung kann man etwas Stickoxyd durch den Geruch wahrnehmen.

II. Bestimmungen mit Harnstoff.

Diese Gewichtsbestimmungen wurden in dem Berzelius-Rose'schen Apparat zur Kohlensäurebestimmung gemacht. Das Chlorcalcium war scharf getrocknet, nicht geschmolzen, fein körnig. Um nicht das Wasser der den Apparat passirenden Luft mit zu wägen, wurde dieselbe durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr getrocknet. Der Berechnung wurde die Zersetzungsformel $C^2H^4N^2O^2 + NO^3 = 2\,CO^2 + 2\,N + NH^4O$ zu

Grunde gelegt, wonach 72 Gewichtsverlust 38 salpetriger Säure entsprechen. Zur Zersetzung des Nitrits wurde eine verdünnte Salpetersäure behutsam tropfenweise zu der Auflösung, welche zugleich den Harnstoff enthielt, zugesaugt.

0,2103 Silbernitrit, $^1/_2$ Grm. Harnstoff. Der Apparat wog vor der Zersetzung 75,2792, nach derselben 75,2030, Verlust 0,0762 = 0,1629 $AgNO^4$. Die Flüssigkeit wurde gelinde erwärmt und der Apparat nach dem Erkalten wieder gewogen. Das Gewicht betrug jetzt 75,1783, Verlust mithin 0,1009 = 0,2158 $AgNO^4$.

0,1054 Silbernitrit und 0,3 Grm. Harnstoff. Der Apparat wog vor der Zersetzung 63,4212, nach derselben 63,3804; Verlust 0,0408 = 0,0858 $AgNO^4$. Nach dem Erwärmen und Wiedererkalten wog der Apparat 63,3752, Verlust 0,0460 = 0,0984 $AgNO^4$.

III. Bestimmungen mit Bleisuperoxyd.

Das Bleisuperoxyd ist ein sehr hygroskopischer Körper. Zu den Analysen wurde Superoxyd genommen, welches auch beim Erwärmen an mässig starke Salpetersäure nichts abgab. Es wurde in warmer Luft bei 110—120° C. getrocknet, bis, neben Schwefelsäure erkaltet, das Gewicht constant blieb. Die Filter von schwedischem Papier wurden bei derselben Temperatur getrocknet und wie das Superoxyd zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern gewogen. Die Salpetersäure entfärbte die Uebermangansäure nicht im Mindesten, von Chlor war sie völlig frei. Das Auswaschen des salpetersauren Bleis geschah mit reinem Wasser unter Abhaltung von Staub. Dennoch wurde stets mehr Superoxyd gelöst, als der Formel $NO^3 + 2\,PbO^2$ und den Aequivalentgewichten 38 : 239 entspricht. — Dass die Analysen mit Harnstoff der Schärfe entbehren, ist leicht erklärlich, aus der ungleichen Menge Kohlensäure, welche die Flüssigkeit bei ungleichen Temperaturen zurückhält. Aus welchem Grunde aber eine grössere Menge Bleisuperoxyd bei der Zersetzung durch salpetrigsaures Silber und Salpetersäure gelöst wird, ist mir völlig unerklärlich.

0,3695 $AgNO^4$, 2,6312 PbO^2, Verlust 0,5914 = 0,3806 $AgNO^4$.
0,4695 $AgNO^4$, 1,3590 PbO^2, Verlust 0,7631 = 0,4916 $AgNO^4$.
0,7143 $AgNO^4$, 2,4680 PbO^2, Verlust 1,1639 = 0,7500 $AgNO^4$.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure. In der dunkel gefärbten Säure ist die Gegenwart der salpetrigen Säure jedenfalls sehr gering, wenn nicht ganz zweifelhaft. Es ist hier nicht der

Ort, das Verhalten der Untersalpetersäure weiter zu erwähnen, es genügt, die Frage zu entscheiden, ob sie sich in der rothen rauchenden Säure vollständig vermittelst des übermangansauren Kalis zu Salpetersäure oxydiren lasse. Setzt man zu der rothen rauchenden Salpetersäure tropfenweise Wasser, so entweicht unter Erwärmung Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird bei grösserem Zusatz von Wasser farblos und zeigt das Verhalten der salpetrigen Säure neben Salpetersäure. Die Menge des entweichenden Stickoxydgases ist abhängig von dem rascheren oder langsameren Zusetzen des Wassers, von dem mehr oder minder vollständigen Vermischen jedes zugesetzten Wassertheiles, und desshalb kann die Menge der zurückbleibenden salpetrigen Säure nicht constant sein. Anders verhält es sich, wenn man die rothe rauchende Säure in so viel Wasser von mittlerer Temperatur einfliessen lässt, dass keine Erwärmung bemerkbar wird. Lässt man z. B. aus einem Saugrohr einige CC. rothe rauchende Säure in mehrere hundert CC. Wasser unter Bewegen des Wassers einfliessen, so tritt Vermischung ein, ohne dass man eine Entwickelung von Stickoxydgas wahrnehmen könnte. Man darf hieraus schliessen, dass sich die Untersalpetersäure hierbei nicht anders und nicht weiter als in das Hydrat der salpetrigen Säure und Salpetersäure zerlegt. Ist diese Annahme richtig, so ist die Bestimmung der Untersalpetersäure eine Bestimmung der salpetrigen Säure geworden und muss sich durch Chamäleon so genau wie jene ausführen lassen.

Mit einer rothen rauchenden Salpetersäure von 1,518 spec. Gewicht, eine Spur Chlor enthaltend, wurden folgende Versuche angestellt.

3,3672 Säure, 500 CC. Wasser, entfärbten 8,6 CC. Chamäleon
= 0,14127 NO^4 = 4,195 Proc.

8,7436 Säure, 500 CC. Wasser, verbrauchten 21,8 CC. Chamäleon
= 0,3581 NO^4 = 4,095 Proc.

6,0145 Säure, 300 CC. Wasser, verbrauchten 15,2 CC. Chamäleon
= 0,2497 NO^4 = 4,117 Proc.

7,2525 Säure, 300 CC. Wasser, verbrauchten 18 CC. Chamäleon
= 0,2957 NO^4 = 4,215 Proc.

9,6520 Säure, 500 CC. Wasser, verbrauchten 22,8 CC. Chamäleon
= 0,4073 NO^4 = 4,221 Proc.

5,3200 Säure, 500 CC. Wasser, verbrauchten 13,4 CC. Chamäleon
= 0,2191 NO^4 = 4,120 Proc.

Berücksichtigt man die Schwierigkeit, bei der grossen Flüchtigkeit der Untersalpetersäure die in einem Stöpselglase abgewogenen Mengen der rothen rauchenden Säure ohne Verlust mit Wasser zu vermischen,

so wird man zugeben, dass die Zahlen hinreichende Uebereinstimmung zeigen, um die vorhin ausgesprochene Ansicht zu unterstützen.

Um in der fehlerhaften Weise einen Versuch zu machen, wurden 15,255 Grm. derselben Säure tropfenweise mit Wasser versetzt; vollständige Entfärbung wurde mit 30 CC. erreicht, die Flüssigkeit entfärbte 16,2 CC. Chamäleon, es war mithin mehr als die Hälfte der Untersalpetersäure in entwichenes Stickoxydgas zerlegt worden. Ohne Zweifel muss ein solches Verfahren in jedem Versuche ein anderes Resultat geben.

Zur Controle der Chamäleonbestimmungen wurde die Untersalpetersäure mit Bleisuperoxyd bestimmt. In ein trockenes Stöpselgläschen wurde trockenes Bleisuperoxyd gegeben, gewogen, dann die rothe rauchende Säure zugefügt und deren Gewicht bestimmt. Nach beendigter Reaction wurde das unveränderte Superoxyd, unter denselben Cautelen wie bei der salpetrigen Säure, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

9,6550 Säure, 3,1802 Bleisuperoxyd, der Verlust betrug 1,1562 = 0,4456 NO^4 = 4,61 Proc.

9,8670 Säure, 3,2764 PbO^2, Verlust 1,2310 = 0,4791 NO^4 = 4,85 Proc.

10,823 Säure, 4,3205 Superoxyd, Verlust 1,3450 = 0,51397 NO^4 = 4,74 Proc.

6,3584 Säure, 2,9643 PbO^2, Verlust 0,7432 = 0,2861 NO^4 = 4,50 Proc.

4,1895 Säure, 2,1467 PbO^2, Verlust 0,4625 = 0,1935 NO^4 = 4,62 Proc.

Es war zu erwarten, dass die Zahlen auch hier grösser ausfallen würden, als bei den Chamäleonanalysen. Die Differenzen sind aber noch grösser als bei der Analyse des Silbernitrits. Ich bemerke, dass das Bleisuperoxyd auch an concentrirte Salpetersäure nichts abgab, was wegen des Gehalts an Silikaten, die in dem aus Mennige dargestellten Superoxyd gewöhnlich zugegen sind, vermuthet werden könnte.

Die Versuche mit salpetrigsaurem Silber beweisen, dass bei einer sorgfältigen Behandlung die maassanalytischen Bestimmungen der salpetrigen Säure den Gewichtsanalysen voranzustellen sind.

Die Maassanalyse der Untersalpetersäure in der rothen rauchenden Salpetersäure hat allerdings darin eine Schwierigkeit, dass die Zerlegung mit Wasser einen Verlust durch Entwickelung von Stickoxydgas herbeiführen kann. Indess zeigen die Gewichtsanalysen mit Bleisuperoxyd unter einander weniger Uebereinstimmung als die Maassanalysen, so dass

in Berücksichtigung der Analysen des salpetrigsauren Silbers es mindestens zweifelhaft bleibt, ob dieselben mehr Vertrauen verdienen, als die Chamäleonbestimmungen.

Ueber directe Titrirung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums.

Von

Robert Wildenstein.

Die bis jetzt zur Anwendung gebrachten Methoden Schwefelsäure maassanalytisch zu bestimmen, sind bekanntlich nur einer mehr oder weniger beschränkten Anwendung fähig (hierhin gehören auch die von mir in dieser Zeitschrift Heft 3 Seite 323 mitgetheilten Versuche) und können daher für die Technik nur von untergeordnetem Werthe sein. Eine maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure aber, soll eine solche der Technik von gutem Nutzen sein, muss eine ganz allgemeine Anwendung ermöglichen, d. h. dieselbe muss gestatten, direct mittelst Chlorbaryums aus salzsaurer Lösung zu titriren und den Punct der Beendigung in verhältnissmässig kurzer Zeit genügend scharf erkennen lassen.

Um diese Bedingungen zu erreichen, habe ich bei der sonst fast ganz unausführbaren directen Titrirung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung den nebenstehenden kleinen Apparat in Anwendung zu bringen versucht und zwar mit gutem Erfolg, da man mit Hülfe desselben bei geringem Zeitaufwande zu Resultaten gelangt, die für technische Zwecke vollkommen ausreichend sind. Die einfache Zusammensetzung des kleinen Apparates ergibt sich fast ganz vollständig aus der Abbildung, alle anzuführenden Grössen sind die des von mir benutzten Apparates und mögen bei der Zusammensetzung eines solchen nur als Anhaltspuncte gegeben sein.

Fig. 38.

A ist eine Flasche von weissem Glase, deren Boden man abgesprengt hat (eine Glasglocke mit Tubus oder sonst ein entsprechendes Glasgefäss), von circa 900—950 CC. Inhalt, 10 ½ Centim. hoch, 10 Centim. breit. In derselben befindet sich die

Trichterröhre B von starken Wandungen und mit glockenförmigem Trichter mittelst durchbohrten Korkes im Flaschenhalse i befestigt. Der Trichterröhre gibt man durch Biegen über der Lampe die gezeichnete Heberform, wobei man Sorge trägt, dass die Biegung sich möglichst nahe bei der kleinen Glocke befinde. Am Ende der Trichterröhre k befestigt man endlich ein Stückchen Kautschukrohr, einen gut schliessenden Quetschhahn l so wie ein nicht in eine Spitze ausgezogenes Stückchen Glasrohr als Ausfluss. Die Länge betrage von c — d etwa 7 ½ — 8 Centim. und von d — e etwa 12 Centim. Die Oeffnung der Trichterglocke f, welche zweckmässig einen Durchmesser von 2 ½ — 3 Centim. hat, wird vor der Zusammensetzung des Apparates auf folgende Weise überbunden: Man nimmt ein ungefähr 6 Centim. im Quadrat grosses Stückchen feinen neuen Baumwollenstoff [1]) (sogenannten weissen Mull [2])) legt hierauf zwei gleiche Theile schwedisches Filtrirpapier, dann wieder ein Stückchen Baumwollenstoff von derselben Grösse und überbindet hiermit vorsichtig die Oeffnung f der kleinen Trichterglocke, wobei man bedacht sein muss das Filtrirpapier nicht zu verletzen. Die unterste Lage Baumwollenstoff dient dem Filtrirpapier als Stütze, um während einer Operation dem obwaltenden Wasserdrucke widerstehen zu können; die oberste Lage hat sowohl den gleichen Zweck als auch beim Ueberbinden, Zusammenstellen des Apparates etc. das Filtrum gegen Beschädigungen zu schützen. Zum Binden wählt man recht starken leinenen Bindfaden, den man einigemale über reines Wachs zieht. Die Schlingen, von denen je eine auf entgegengesetzten Seiten anzubringen, werden möglichst fest zugezogen, worauf man mit einer Scheere den überschiessenden Baumwollenstoff nebst Papier rund herum gleichmässig abschneidet.

Man hat nun ein kleines Heberfiltrum und braucht nur während eines Versuches den Quetschhahn zu öffnen, um eine beliebige Quantität von in A befindlicher trüber Flüssigkeit (behufs Prüfung) klar abzuziehen. Die, wie weiter angegeben, heisse Flüssigkeit, filtrirt durch die Kraft des Hebers ungemein rasch und stets vollkommen klar [3]).

So gut man es nun auch in Händen hat zu einer schwefelsäurehaltigen Lösung in A so lange Chlorbaryum zuzusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, so gelingt diess doch keineswegs mit der Schärfe und

---

[1]) Dieser Baumwollenstoff ist vor dem Gebrauch auf Schwefelsäure zu prüfen.

[2]) Oder Mousselin.

[3]) Ist man im Besitz eines sehr guten Filtrirpapiers, so genügt bei der Ueberbindung schon eine einfache Lage hiervon, das Filtriren wird hierdurch sehr gefördert; zuverlässiger, sicherer und desshalb empfehlenswerther aber ist es sich einer doppelten Lage Papiers zu bedienen.

Sicherheit, als man vielleicht anzunehmen geneigt sein dürfte, vielmehr gelangt man bald zu einem Puncte, wo sowohl Chlorbaryum als Schwefelsäure auf das klare Filtrat nach Verlauf von ein bis einigen Minuten trübend einwirken. Leider wird es durch diesen Umstand ganz unmöglich eine Bestimmung mit voller Schärfe zu beenden. Versucht man mit Zusatz von Chlorbaryum so lange vorzugehen, bis auch nach einiger Zeit keine Trübung mehr stattfindet, so hat man die Wahrheit schon weit überschritten, und versucht man endlich rückwärts durch Schwefelsäure den nunmehr vorhandenen Barytüberschuss zu ermitteln, so tritt dieselbe Fehlerquelle hemmend entgegen.

Es erwies sich indessen nach einer grossen Reihe von Versuchen, dass man für die Technik mit voller Beruhigung eine Bestimmung als beendet betrachten kann, wenn Chlorbaryum nach Ablauf von zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr erzeugt. Das alsdann gefundene Resultat liegt der Wahrheit schon sehr nahe, wie sich aus den am Fusse dieses angeführten Belegen ergibt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure bedient man sich des Apparates auf nachstehende Art:

Von der zur Untersuchung vorliegenden Substanz bereitet man, durch Auflösen von 3—4 Grm. in kleinster Quantität Wasser und erforderlichen Falls unter Mitwirkung von Säuren, eine Lösung und stellt solche einstweilen bei Seite. Zunächst gibt man nun dem Apparate entsprechende Stütze (wozu sich der grosse Ring der Berzelius'schen Lampen sehr gut eignet) und füllt hierauf A bis zu g mit recht warmem Wasser, öffnet den Quetschhahn, indem man ein Stückchen Glasrohr etc. einklemmt, und wartet bis sich der Heber (die Trichterröhre) B mit Wasser ganz gefüllt hat, was nach einigen Minuten geschehen sein wird. Hierbei kommt es zuweilen vor, dass das Wasser nur bis etwa zum Puncte c oder m gelangt und an den innern Wandungen der Röhre c—e herunterläuft ohne diese zu füllen. In solchem Falle braucht man nur den Quetschhahn einigemale nach einander zu schliessen und zu öffnen, um sofort die gänzliche Füllung des Hebers zu bewirken, in keinem Falle aber darf man sich durch Saugen bei e zu helfen suchen, was zu unvermeidlicher Verletzung des Filtrums führen würde; aus gleichem Grunde ist es nicht zulässig den Heber mittelst Spritzflasche von e aus zu füllen. Hat man nun den doppelten Zweck erreicht, den Heber zu füllen und das Gefäss A gehörig zu erwärmen, so schliesst man den Quetschhahn, giesst das warme Wasser aus, um dasselbe sofort durch siedend heisses, wovon man bis zu h einfüllt, (etwa 400 CC.) zu ersetzen, fügt hierauf die zur Prüfung bereitstehende und schon erwähnte Lösung bei,

so wie eine geeignete Menge Salzsäure, wenn hiervon noch erforderlich, und lässt endlich aus einer Bürette nicht zu verdünnte Chlorbaryumlösung, zweckmässig 1 CC. = 0,02—0,025 Schwefelsäure, zulaufen, je nach der Natur der Sache anfangs in grösserer Menge, und beendet mit $^1/_4$ — $^1/_5$ CC., was in Betracht der in Arbeit genommenen Quantität Substanz unbeschadet für das Resultat geschehen kann, — oder, will man ein Uebriges thun, mit $^1/_{10}$ CC. Vor jedem erneuerten Zusatz von Chlorbaryum öffnet man den Quetschhahn, durch Einklemmen eines entsprechenden Gegenstandes von handgerechter Form oder mittelst einer Schraube (da es etwas lästig ist, den Quetschhahn mit der Hand so lange offen zu erhalten) lässt zunächst in ein ganz kleines Becherglas [1]) von beiläufig 30—40 CC. Inhalt etwas mehr einfliessen als dem vorher ermittelten und auf dem Becherglas durch Diamantstrich bezeichneten Inhalte des Hebers entspricht, schliesst den Quetschhahn und gibt dieses Filtrat unter sorglicher Vermeidung allen Verlustes wieder zu A (da das verwendete kleine Becherglas immer wieder zum selben Zwecke dient, ist ein Nachspülen desselben mit Wasser nicht nothwendig). Sodann lässt man Proberöhrchen etwa bis zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ volllaufen und prüft das klare Filtrat, indem man 1—2 Tröpfchen Chlorbaryumlösung aus derselben Bürette zusetzt, ob noch nach Umrütteln ein Niederschlag entsteht. So lange sich noch ein solcher oder eine Trübung zeigt, fügt man auch den Inhalt dieses Proberöhrchens wieder zur Hauptmasse. Zeigt die letzte Probe nach Verlauf von genau zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr, so ist der Versuch beendet. Die zur letzten Probe verwendeten Tröpfchen Chlorbaryumlösung kommen natürlich bei der Berechnung in Abzug. Der kleine Fehler, der dadurch entstehen muss, dass die im Heber befindliche, verhältnissmässig geringe Menge Flüssigkeit bei je erneuertem Zusatz von Chlorbaryum augenblicklich ausser Wirkung sich befindet, ist einsichtlich gegen Ende der Operation völlig ausgeglichen und kann nicht in Betracht kommen. Während der Arbeit hat man beim Umrühren mit dem Glasstabe in A möglichst zu vermeiden gegen das Filtrum (Ueberbindung der Trichterglocke) anzustossen.

Es blieb ohne besonders merklichen Einfluss, ob etwas mehr oder weniger Salzsäure verwendet wurde, dagegen stiegen und fielen die Resultate um ein Geringes mit der verkleinerten oder vergrösserten Quantität Wasser in A.

Statt des heissen Wassers kaltes zu verwenden hat den Nachtheil, dass die Flüssigkeit nun weit langsamer filtrirt und hierdurch der Gang

[1]) Statt des Becherglases ist auch eine grosse Proberöhre von 3—4 Centim. Durchmesser sehr dienlich.

der Arbeit ausserordentlich verzögert wird ohne im Allgemeinen ein entschieden besseres Resultat zu gewinnen.

Kennt man den Gehalt an Schwefelsäure der zur Untersuchung vorliegenden Substanz nur einigermaassen annähernd, so wird man im Allgemeinen schon nach wenigen Prüfungen und somit in etwa 15 Minuten zur Beendigung gelangen, andern Falls dauert der Versuch natürlicher Weise länger, und es hängt von dem richtigen Urtheil ab, aus den bei den Proben entstehenden Trübungen den fernern Zusatz der Chlorbaryumlösung zu ermessen. — Die zu einer Bestimmung erforderliche Zeit liesse sich noch bedeutend verkürzen, wenn man statt der Trichterröhren sich eigens angefertigter Heber bediente, welche bei gleichgrosser Oeffnung f von weit geringerem Inhalte[1]) wären.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass ein Versuch keineswegs verloren, wobei durch ein Uebersehen Baryt im Ueberschuss zugesetzt worden, da man diesen alsdann recht gut mit (ungefähr gleichwerthiger) Schwefelsäure wieder zurücktitriren kann und in Betreff des Punctes der Beendigung wie oben angegeben verfährt.

Von einer grossen Reihe nach vorstehender Weise erhaltener Resultate mögen nun noch einige als Belege Platz finden. 1 CC. der verwendeten Chlorbaryumlösung entsprach auf das Genaueste 0,022913 Grm. Schwefelsäure.

	Verwendete Menge:	Schwefelsäure in Procenten:	
		gefunden	berechnet
	Schwefelsaure Magnesia cryst.		
1.	2,3860 Grm.	32,45	32,54
2.	3,0352 „	32,84	
3.	3,0767 „	32,76	
4.	3,1812 „	32,20	
5.	3,2601 „	32,67	
6.	3,2621 „	32,68	
	Schwefelsaures Natron wasserfrei		
7.	3,3871 Grm.	56,15	56,34
8.	3,3319 „	55,87	
9.	3,4176 „	56,11	

[1]) Auch könnte man zum selben Zwecke die Trichterglocke mit einem entsprechenden Gegenstande, z. B. kleinen hohlen Glaskugeln, ausfüllen, wovon mir indessen bei meinen Versuchen keine zu Gebote standen.

	Verwendete Menge:	Schwefelsäure in Procenten: gefunden	berechnet
	Kupfervitriol cryst.		
10.	3,1990 Grm.	32,23	32,09
11.	3,2487 „	32,22	
12.	3,2044 „	32,51	
13.	3,4026 „	32,18	
	Schwefelsaures Kali (wasserfrei)		
14.	2,4288 Grm.	45,19	45,93
15.	3,2950 „	45,55	
16.	3,1011 „	45,51	
17.	3,1638 „	45,27	
	Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon cryst.		
18.	3,2860 Grm.	40,75	40,82
19.	3,3352 „	40,60	
	Freie Schwefelsäure, Lösung: 1 CC. = 0,019147 Grm. Schwefelsäure		
20.	40 CC.	0,76071 Grm.	0,76588 Grm.
21.	40 „	0,7630 „	
22.	40 „	0,76071 „	

Bei jeder Bestimmung wurde eine übliche Menge Salzsäure in Anwendung gebracht. Zu den Versuchen Nr. 5, 6, 12 und 13 diente kaltes statt des heissen Wassers. Um endlich zu erfahren, in wie weit es möglich, nach beschriebenem Verfahren sehr geringe Mengen Schwefelsäure zu bestimmen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Lersch versucht den Schwefelsäure-Gehalt des Burtscheidter Mineralwassers, heisseste Quelle, zu ermitteln. Das Wasser enthält nach meiner Analyse, Anfangs dieses Jahres (Journ. f. pract. Chemie LXXXV. S. 101) 0,250991 Grm. Schwefelsäure pr. M.

Die erste Bestimmung, bei der das Wasser mit etwas Salzsäure gekocht, dann siedend heiss in die Flasche A gebracht wurde, gab ein zu hohes Resultat, nämlich: 0,28 pr. M. Es wurde daher bei den folgenden Versuchen Mineralwasser kalt mit Salzsäure stark angesäuert, dann titrirt.

	Verwendete Menge:	Schwefelsäure: gefunden	vorhanden
	Wasser		
1.	500 CC.	0,238 pr. M.	0,251 pr. M.
2.	500 „	0,244 „	

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass bei einem Gemenge von Salzen, welche auf Zusatz von Salzsäure irgend eine Gasart erheblich entbinden, die Lösung derselben vor deren Verwendung so lange gekocht werden muss, bis alles in Lösung befindliche Gas entwichen, andernfalls hat man zu gewärtigen, dass sich der Heber während der Arbeit theilweise mit einer grossen Luftblase füllt, die nicht mehr zu entfernen ist und das Ablaufen (Filtriren) der Flüssigkeit äusserst beeinträchtigt.

Auch zu andern Fällungs-Analysen z. B. bei der directen Titrirung des Kalks mittelst Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon dürfte der kleine Apparat gute Dienste leisten.

Aachen, den 1. October 1862.

Zur Elementaranalyse bromhaltiger organischer Substanzen.

Von

v. Gorup-Besanez.

In den analytischen Handbüchern wird zur Verbrennung chlor- oder bromhaltiger organischer Substanzen die Anwendung von chromsaurem Blei empfohlen. Werden derartige Stoffe mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, so entwickelt sich bekanntlich Chlor oder Brom; um dieses zurückzuhalten, schlägt Städeler vor, in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Schichte von blanken, während der Verbrennung glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, während nach A. Völcker derselbe Zweck dadurch erreicht wird, dass man dem Kupferoxyd $^1/_5$ Bleioxyd beimengt, oder nach Kekulé dadurch, dass man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre einige Stücke von geschmolzenem chromsaurem Blei legt.

Im Uebrigen solle die Verbrennung wie gewöhnlich geleitet werden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Methoden in den meisten Fällen sicher zum Ziele führen, und namentlich gilt diess von den chlorhaltigen Substanzen, von denen ja eine so ausserordentliche Zahl nach diesen Methoden mit bestem Erfolge analysirt worden, und aus der Thatsache, dass in den neueren zahlreichen Abhandlungen über bromhaltige organische Stoffe sich keinerlei Andeutungen über ein abweichendes analytisches Verfahren finden, muss man wohl schliessen, dass die obigen

Methoden auch für viele bromhaltige Stoffe anwendbar sind. Dass sie es aber nicht für alle sind, davon musste ich mich mit Verlust an Zeit und Material bei dem Studium eines Bromsubstitutionsproductes des Tyrosins: des Dibromtyrosins, über welches ich vor Kurzem eine Abhandlung an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie einsendete, — überzeugen.

Ich habe diesen Körper mit chromsaurem Blei, mit einem Gemenge von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium, mit Kupferoxyd und Sauerstoff und vorgeschlagenem chromsaurem Blei, mit vorgeschlagenen Kupferdrehspänen, gemischt und im Platinschiffchen verbrannt, und bei sehr gut stimmenden Zahlen für den Wasserstoff, den Kohlenstoff immer um mehrere Procente zu niedrig erhalten, ja bei einer Verbrennung erhielt ich um 10 Proc. zu wenig, trotzdem dass in allen Fällen die Verbrennung mit grosser Sorgfalt geleitet wurde, und das Mischen der feingepulverten Sustanz sehr innig geschah. Die Verbrennung ging so lange ganz regelmässig von statten, bis ich mit den glühenden Kohlen an das Ende der Röhre gelangt war, dann aber hörte sie plötzlich ganz auf, die Kalilauge stieg in die vordere Kugel des Kaliapparates zurück, und durch die stärkste Steigerung der Hitze, bei der Anwendung des chromsauren Blei's bis zum völligen Schmelzen des letzteren, gelang es nicht, eine weitere Blase von Kohlensäure durchzutreiben. Bei näherer Ueberlegung konnte man daraus wohl nur den Schluss ziehen, dass der bromhaltige Körper sehr bald Brommetall bildete, welches sofort schmelzend unverbrannte Kohle einschloss und dadurch der Verbrennung entzog. Um über die Richtigkeit dieser Voraussetzung ein weiteres Urtheil zu gewinnen, wurde etwas Dibromtyrosin, mit chromsaurem Blei innig gemengt, in einem Porzellantiegel über der Gaslampe anhaltend geglüht. Die Schmelze löste sich sowohl in heisser Salzsäure als auch in Kalilauge mit Hinterlassung eines nicht unbedeutenden kohligen Rückstandes.

Ich hoffte nach diesen Ergebnissen zum Ziele zu kommen, wenn ich gewissermassen den bromhaltigen Körper nicht selbst, sondern nur seine Destillationsproducte verbrannte, nachdem das Brom in irgend einer Weise zurückgehalten war. Meine Hoffnung wurde nicht getäuscht, und ich erhielt vortrefflich stimmende Zahlen für den Kohlenstoff, als ich nachstehendes Verfahren in Anwendung zog, welches ich hiermit meinen Fachgenossen für ähnliche Fälle bestens empfohlen haben will.

Die Verbrennung wird mit Kupferoxyd und Sauerstoff vorgenommen, und zwar in folgender Weise. In die hierbei zu einer langen Bajonnetspitze ausgezogene Verbrennungsröhre bringt man zuerst eine etwa 3 Zoll lange Schichte Kupferoxyd, dann einen Asbestpfropfen, hierauf ein Ge-

misch der feingepulverten Substanz mit etwa der gleichen Gewichtsmenge scharf getrocknetem Bleioxyd in einem Porzellanschiffchen, abermals einen Asbestpfropfen, gekörntes Kupferoxyd, dann chromsaures Blei ~~oder~~ und Kupferdrehspäne. Man erhitzt zuerst die vorderen und dann die hinteren Schichten zum Glühen, und erwärmt die Stelle, wo das Porzellanschiffchen liegt, sehr vorsichtig und allmählich; alles Verbrennliche destillirt bei diesem Verfahren ab, gelangt dampfförmig in die Kupferoxydschichte und wird hier verbrannt, in dem Schiffchen bleibt nichts wie ein Gemenge von Bromblei und Bleioxyd. Man beendigt die Verbrennung mit Sauerstoff, wobei man Sorge trägt, die Stelle, wo das Schiffchen liegt, nicht stark zu erhitzen, und das Einleiten von Sauerstoff nicht länger fortzusetzen, als es nöthig erscheint. Der Wasserstoff wird nach diesem Verfahren aus bekannten Gründen leicht etwas zu hoch erhalten, und ich habe mich überzeugt, dass, wenn aus dem im Porzellanschiffchen enthaltenen Brommetall durch den eingeleiteten Sauerstoff eine gewisse Menge Brom ausgetrieben wird, dieses sich in den vorderen Schichten zwar wieder in Bromkupfer oder Bromblei verwandelt, aber als solches im Strome des Sauerstoffs flüchtiger wird, so dass man an dem aus dem Verbrennungsofen herausragenden Stücke der Röhre leicht deutliche Sublimate von Brommetall erhält. Bei gehöriger Vorsicht gelingt es jedoch leicht, einen Uebertritt dieser Sublimate in das Chlorcalciumrohr zu verhüten.

Ueber einige neuen höchst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Von

C. F. Schönbein [1]).

Das Wasserstoffsuperoxyd hat durch den Umstand, dass es sich bei der langsamen Oxydation so vieler unorganischer und organischer Materien in feuchter atmosphärischer Luft bildet, ein eigenthümliches theoretisches Interesse gewonnen und diese so unerwartete Thatsache hätte sicherlich ohne sehr empfindliche Reagentien nicht ermittelt werden können, weil in der Regel die Mengen der so entstandenen Verbindung

[1]) Vom Verfasser mitgetheilt.

äusserst klein sind. Wenn nun auch die uns jetzt zu Gebot stehenden Reagentien auf HO_2 einen Grad von Empfindlichkeit besitzen, welcher kaum etwas zu wünschen übrig lässt, so kann es doch Fälle geben, wo sie nicht mehr ausreichen, der verschwindend kleinen Menge halber, in welcher die Verbindung auftritt, es aber aus theoretischen Gründen höchst wünschenswerth wäre, dasselbe nachzuweisen. Wie bedeutungsvoll für die Physiologie müsste z. B. das Auffinden winzigster Mengen Wasserstoffsuperoxydes in irgend einer thierischen Flüssigkeit sein? Von der Wichtigkeit derartiger Reagentien für Forschungen der angedeuteten Art überzeugt, trachte ich schon seit Jahren, sie von möglichst grosser Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit zu erhalten und es ist mir auch in neuester Zeit gelungen Eines aufzufinden, welches alle bisher Gekannten um Vieles übertrifft.

Selbst das verdünnteste Wasserstoffsuperoxyd besitzt nach meinen Versuchen das Vermögen, die Hälfte der Basis des Bleiessigs in das ozonidische Bleisuperoxyd zu verwandeln, welches als solches für sich allein schon den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, viel schneller und stärker aber noch diese Wirkung unter Mithülfe einer auch noch so stark verdünnten Säure, z. B. der Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. hervorbringt. Auf diesem Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu der Lösung des basisch essigsauren Bleioxydes beruht nun eben mein neues Reagens auf HO_2.

Lässt man in etwa 20 Grm. Wassers, das ein Milliontel HO_2 enthält, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessigs fallen und fügt man diesem Gemisch einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters zu, so wird es sich, wenn nicht sofort, doch bald deutlich bläuen, augenblicklich aber und viel stärker beim Vermischen mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure (letzere frei von jeder Spur NO_4). Das gleiche HO_2-haltige Wasser vermag zwar den Jodkaliumkleister unter Mithülfe einiger Tropfen einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung auch noch zu bläuen, jedoch ungleich schwächer, als diess der Bleiessig in Verbindung mit Essigsäure u. s. w. thut. Mittelst des neuen Reagens lässt sich daher in Wasser, welches nur ein Dreimilliontel HO_2 enthält, diese Verbindung noch deutlich nachweisen, während der Jodkaliumkleister unter Mitwirkung einer Eisenoxydulsalzlösung von einem solchen Wasser nicht mehr gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass der Bleiessig in Verbindung mit einer verdünnten Säure und Jodkaliumkleister als Reagens auf HO_2 wenigstens dreimal empfindlicher ist, als die Eisenoxydulsalzlösung. Wie gross diese Empfindlichkeit sei, lässt sich aus der Thatsache abnehmen, dass z. B. 50 Grm. destillirten Wassers mit eben so viel amalgamirten Zinkspähnen

und atmosphärischer Luft nur einige Augenblicke zusammengeschüttelt, durch unser Reagens schon deutlich gebläut werden, während die Eisenvitriollösung in solchem Wasser noch keine wahrnehmbare Färbung veranlasst.

Ein anderes Reagens auf HO_2, von hoher Empfindlichkeit, obwohl nicht gleich derjenigen des Bleiessigs, ist der aus den Lösungen eines reinen Eisenoxydulsalzes und des gelben Blutlaugensalzes erhaltene weisse Niederschlag, von dem bekannt ist, dass er durch gewöhnlichen Sauerstoff allmählich, durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen aber sofort auf das Tiefste gebläut wird. Zu diesen rasch oxydirenden Agentien gehört nun auch das Wasserstoffsuperoxyd, welches Verhaltens wegen auch der besagte Niederschlag dazu dienen kann, noch sehr kleine Mengen von HO_2 mit Sicherheit nachzuweisen. Enthält Wasser z. B. auch nur ein Halbmilliontel des fraglichen Superoxydes, so wenig also, dass es selbst nicht mehr durch die sonst so empfindliche Chromsäure sich erkennen lässt, und versetzt man einige Raumtheile solchen Wassers mit einem Raumtheile destillirten Wassers, welches durch das weisse Ferrocyaneisenkalium nur leicht getrübt ist, so färbt sich das Gemisch sofort noch augenfälligst blau; ja Wasser selbst, welches nicht mehr als ein Milliontel HO_2 enthält, bringt noch eine deutlich erkennbare bläuende Wirkung hervor.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass wie das Wasserstoffsuperoxyd, so auch das sogenannte ozonisirte Terpentinöl positiv-activen Sauerstoff (Antozon) enthalte und die Erfahrung lehrt, dass dieser Sauerstoff gierigst von unserm weissen Niederschlag aufgenommen wird, wesshalb derselbe beim Schütteln mit dem besagten (+)-haltigen Oele sofort auf das Tiefste sich bläut. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, dass auch alle übrigen ozonisirten Oele die gleiche Oxydationswirkung auf das Ferrocyaneisenkalium hervorbringen werden, wesshalb Letzteres dazu dienen kann, das Vorhandensein selbst sehr kleiner Mengen solchen übertragbaren Sauerstoffes in den Camphenölen u. s. w. nachzuweisen.

Beitrag zur Bestimmung der Hyposulfite auf gewichtsanalytischem Wege.

Von

Hugo Schiff.

(Briefliche Mittheilung).

Bei öfter vorkommenden quantitativen Bestimmungen von Hyposulfiten wird man sich wohl in der Regel einer der besseren Titrirmethoden zuwenden. In einzelnen Fällen aber wird man es vorziehen, entweder die Salzmenge direct zu wägen oder das Salz in Sulfat überzuführen, oder die bei der Zersetzung durch eine Säure sich ausscheidende Menge Schwefels zu bestimmen.

In Bezug auf die genannten drei Methoden möchten die folgenden vergleichenden Bestimmungen von Interesse sein, welche ich — übrigens zu einem anderen Zwecke — mit Lösungen des Natronsalzes ausführte.

Beim Eindampfen gaben:

5,925 Grm. Lösung 2,147 Grm. NaO, S_2O_2 = 36,23 Proc.
6,695 „ „ 2,422 „ „ „ = 36,18 „

Bei der Ueberführung in Sulfat gaben:

5,925 Grm. Lösung 1,930 Grm. NaO, SO_3, entsprechend 2,147 Grm. NaO, S_2O_2 = 36,24 Proc.
6,695 Grm. Lösung 2,179 Grm. NaO, SO_3, entsprechend 2,425 Grm. NaO, S_2O_2 = 36,21 Proc.

Bei der Wägung des ausgeschiedenen Schwefels gaben:

9,404 Grm. Lösung 0,688 Grm. Schwefel, entsprechend 3,397 Grm. NaO, S_2O_2 = 36,12 Proc.
13,434 Grm. Lösung 0,983 Grm. Schwefel, entsprechend 4,458 Grm. NaO, S_2O_2 = 36,13 Proc.

Bei einer verdünnteren Lösung gaben:

10,338 Grm. Lösung 0,418 Grm. NaO, S_2O_2 = 4,04 Proc.
20,676 „ „ 0,168 Grm. Schwefel, entsprechend 0,829 Grm. NaO, S_2O_2 = 4,01 Proc.

Die Ueberführung in Sulfat gibt hiernach gute Resultate, während die Wägung des Schwefels etwas zu niedrige Zahlen gibt. Der Schwefel ballt in der heissen Flüssigkeit sehr leicht zu einem Klumpen zusammen, welcher sich schnell abwaschen und trocknen lässt. Diese Methode ist daher die förderlichste, aber sie gibt auch am leichtesten zu Fehlern Veranlassung, weil vom Kleineren auf ein Grösseres geschlossen wird.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Gute Reaction auf Antimon.

Von

R. Fresenius.

Bereits in die 9te Auflage meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Anlayse habe ich eine neue Reaction auf Antimon aufgenommen, welche ebenso empfindlich als charakteristisch ist. Ich gehe im Folgenden genauer und mit Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze auf die Sache ein.

Giesst man eine mit Salzsäure angesäuerte Auflösung eines Antimonsalzes in die Höhlung eines blanken Platintiegel-Deckels oder ein anderes kleines Platingefäss und legt ein Stückchen Zink hinein, so schlägt sich bei irgend concentrirteren Lösungen sofort, bei sehr verdünnten aber erst nach einiger Zeit das Antimon auf der Platinfläche nieder und überzieht dieselbe mit einem bei sehr dünnen Schichten braunen, bei dickeren braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag.

Diese Erscheinung ist so charakteristisch und tritt bei so kleinen Antimonmengen ein, dass sie sehr geeignet ist, dieses Metall, selbst wenn es nur in kleinen Spuren zugegen ist, nachzuweisen. Zum Beweis des Gesagten mögen die folgenden Versuche dienen. Sie wurden angestellt mit Flüssigkeiten von genau bekannten Gehalten. Zu jedem Versuche wurden 2 CC. verwendet; jedesmal wurden 2—4 Tropfen Salzsäure zugefügt und ein Stückchen Zink von der Grösse einer Erbse.

I. Verhalten einer reinen Antimonchlorürlösung.

1. Eine Lösung, welche 1 Theil Antimon in 1000 Theilen Flüssigkeit, also 0,002 Grm. Antimon in 2 CC. enthält, gibt nach sehr kurzer

Zeit einen anfangs braunen, bald fast schwarzen Ueberzug. Derselbe haftet so fest am Platin, dass er von einem Wasserstrahle nicht abgespült wird. Kalte und selbst kochende Salzsäure lösen ihn bei kürzerer Einwirkung nicht, kalte Salpetersäure löst ihn langsam, kochende sogleich.

2. Eine Lösung, welche 1 Theil Antimon in 10000 Theilen, also 0,0002 Grm. in 2 CC. enthält, gibt nach etwa 2 Minuten einen bräunlichen, sich bald vermehrenden, nach 10 Minuten sehr deutlichen und starken dunkelbraunen Ueberzug.

3. Bei dem Verhältnisse 1 : 20000 beginnt die Reaction erst nach $^1/_4$ Stunde deutlich sichtbar zu werden. Die Menge des Antimons beträgt bei dieser Verdünnung, wenn man 1 CC. Lösung verwendet, welche Quantität vollkommen genügt, 0,00005 Grm. Eine so verdünnte Antimonchlorürlösung gibt mit Schwefelwasserstoff anfangs nur eine Färbung und erst bei längerem Stehen einen höchst geringen Niederschlag.

4. Bei dem Verhältnisse 1 : 30000 tritt die Reaction ebenfalls noch deutlich, doch erst nach einer halben Stunde ein. — Schwefelwasserstoff färbt eine kleine Menge einer so verdünnten Lösung zwar noch gelblich, aber selbst nach 12 Stunden bemerkt man keinen Niederschlag.

5. Bei dem Verhältnisse 1 : 40000 war die Reaction auch nach längerem Stehen zweifelhaft und bei 1 : 50000 nicht mehr bemerkbar.

Zu diesen Reactionen bemerke ich noch Folgendes:

a) Neben Salzsäure kann die Lösung auch andere Säuren enthalten, nur Salpetersäure ist zu vermeiden. b) Die höheren Sauerstoffverbindungen des Antimons verhalten sich wie das Oxyd. c) Zink muss bei der Reaction immer im Ueberschuss sein. d) Verwendet man ältere Platindeckel, so beobachtet man stets, dass sich der Antimonniederschlag zuerst an den rauheren Stellen bildet.

Da es sich bei analytischen Untersuchungen gewöhnlich darum handelt, Antimon neben Zinn, auch wohl neben Arsen zu erkennen, insofern alle drei Metalle zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ähnliches Verhalten zeigen, und die beiden ersten zusammen erhalten werden, wenn man die Schwefelmetalle mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, — oder wenn man sie mit rauchender Salzsäure erwärmt, oder wenn man sie mit kohlensaurem Ammon digerirt oder mit saurem schwefligsauren Kali behandelt, so erschien es nothwendig, zu untersuchen, wie sich unter den bei der Antimonreaction gegebenen Bedingungen Zinnlösungen, wie sich Arsenlösungen und wie sich Flüssigkeiten verhalten, welche neben Antimon Zinn oder Arsen enthalten.

II. Einfluss des Zinn's auf die Antimonreaction.

1. Bringt man eine Auflösung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid in salzsäurehaltigem Wasser, welche 1 Theil Zinn in 1000 Theilen enthält, in einen Platintiegeldeckel und legt ein Stückchen Zink hinein, so überzieht sich das Platin bald mit einem matten grauen Zinn-Ueberzug ziemlich von der Farbe des Platins, welcher mit dem braunschwarzen Antimonniederschlag nicht verwechselt werden kann. Der Zinnniederschlag löst sich in kalter Salzsäure etwas langsam, in erhitzter aber sofort zu Chlorür.

2. Eine Lösung, enthaltend 1 Theil Antimon und 1 Theil Zinn in 2000 Theilen Flüssigkeit, lieferte fast sofort einen charakteristisch braunschwarzen Ueberzug.

3. Eine Lösung, enthaltend 1 Theil Antimon und 10 Theile Zinn in 10000 Theilen Flüssigkeit, lieferte nach $^1/_2$—1 Minute eine sehr deutliche Antimonreaction.

4. Auch bei den Verhältnissen 1 Theil Antimon und 20 Zinn in 20000 Theilen und 1 Theil Antimon und 20 Zinn in 40000 Theilen Flüssigkeit wurden grauschwarze Ueberzüge erhalten, welche sich von dem reinen Zinnniederschlage deutlich unterscheiden liessen.

Es ist somit unverkennbar, dass Anwesenheit von Zinn die Antimonreaction nicht allein nicht beeinträchtigt, sondern in Betreff ihrer Empfindlichkeit bedeutend steigert. Behandelt man die Ueberzüge mit Salzsäure kalt oder in gelinder Wärme, so löst sich das Zinn zu Chlorür (in der Lösung durch Quecksilberchlorid leicht nachweisbar), während das Antimon als schwarzes Pulver ungelöst bleibt. Ich bemerke in Betreff der Zinnreaction noch, dass man auch dann metallisches Zinn erhält, wenn man Metazinnsäure mit etwas verdünnter Salzsäure in ein Platinschälchen bringt und Zink hineinlegt. Man ersieht daraus, dass man, in angegebener Art operirend, einen Gehalt von Antimonoxyd oder Antimonsäure in Metazinnsäure rasch und auf empfindliche Weise entdecken kann. Auch den aus antimonsaurem Natron und aus in Salzsäure schwer löslichem Zinnoxyd bestehenden Rückstand, welchen man bei der qualitativen Analyse erhält, wenn man die Schwefelmetalle mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, prüft man am einfachsten in der Art weiter, dass man ihn auf einem Platintiegeldeckel mit verdünnter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten — unbekümmert darum, ob sich Alles gelöst hat oder nicht — Zink einlegt. Das Antimon gibt sich dann sogleich, das Zinn aber dann zu erkennen, wenn man nach beendigter Ausfällung

das ungelöste Zinkstückchen herausnimmt, den Ueberzug auf dem Platin mit Salzsäure erwärmt und die Lösung mit Quecksilberchlorid prüft.

III. Einfluss des Arsens auf die Antimonreaction.

Bringt man eine Lösung von arseniger Säure in Wasser, angesäuert mit Salzsäure, in einen Platintiegel-Deckel und legt ein Stückchen Zink hinein, so entwickelt sich Arsenwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas und Arsen scheidet sich aus. Letzteres legt sich entweder fest an das Zink an oder es findet sich in schwarzen Flocken in der Flüssigkeit. An der Platinfläche haftet es nicht, letztere erscheint daher, mit Wasser abgespült, blank. — Bei Anwesenheit von Arsensäure ist die Abscheidung von Arsen weit geringer und selbst bei dem Verhältnisse 1 Arsen zu 100 Wasser umgibt sich nur das Zink damit.

Es verhält sich somit arsenige wie Arsensäure gegen Platin und Zink wesentlich anders als Antimon, und es ist eine Verwechselung beider bei der angegebenen Reaction nicht wohl möglich, ebenso wenig beeinträchtigt die Anwesenheit von Arsen die Reaction auf Antimon, wie folgende Versuche lehren.

2 CC. Flüssigkeit, enthaltend 1 Antimon, 9 Arsen (als arsenige Säure) und 10000 Wasser, gaben eine eben so deutliche Reaction, als ob Arsen nicht vorhanden gewesen wäre.

2 CC. Flüssigkeit, enthaltend 1 Antimon, 100 Arsen (als Arsensäure) 20000 mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wurden auf einem Platindeckel, und 2 CC. Flüssigkeit, enthaltend die gleiche Menge Antimon, Wasser und Salzsäure, aber kein Arsen, auf einem zweiten zu gleicher Zeit mit Zink in Berührung gebracht. Nach 15—20 Minuten waren an beiden Platinflächen braunschwarze Anflüge von gleicher Stärke bemerkbar.

Auch wenn Zinn- und Arsenlösung zusammen auf Platin der Einwirkung des Zinks ausgesetzt werden, tritt keine Erscheinung ein, welche zu Verwechselung Veranlassung gibt.

2 CC. einer Flüssigkeit, welche enthielt 1 Zinn (als Chlorid), 1 Arsen (als Arsensäure) und 200 salzsäurehaltiges Wasser, lieferten, auf Platin mit Zink in Berührung, eine hellgraue reichliche Zinnausscheidung. Nach dem Erwärmen mit Salzsäure erschien die Platinfläche blank.

Ist aber Antimon neben Zinn und Arsen vorhanden, so tritt die Reaction sogleich und zwar in ähnlicher Weise ein, als ob nur Zinn neben dem Antimon vorhanden gewesen wäre.

2 CC. einer Flüssigkeit, enthaltend 50 Zinn (als Chlorid) 50 Arsen (als Arsensäure), 1 Antimon (als Chlorür) und 20000 salzsäure-

haltiges Wasser, lieferten in der That nach etwa einer halben Stunde eine unverkennbare Reaction. Die Zinnausscheidung war entschieden schwärzlich. Beim Erwärmen mit Salzsäure erschien die Platinfläche, nachdem eben alles Zinn gelöst war, schwärzlich, auch konnten deutlich ungelöst gebliebene Antimonflöckchen wahrgenommen werden.

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze.

Von

R. Fresenius.

Die jetzt am meisten gebräuchliche Methode, organische Materien zu zerstören, wenn in solchen Arsen oder andere Metallgifte nachgewiesen werden sollen, besteht bekanntlich darin, dass man die Masse mit verdünnter Salzsäure erwärmt und chlorsaures Kali einträgt, bis der Zweck der Auflösung und Entfärbung erreicht ist.

Obgleich nun von v. Babo und mir [1]) schon vor langer Zeit nachgewiesen worden ist, dass sich aus einer siedenden Mischung von Arsensäure in verdünnter Salzsäure kein Arsen verflüchtige, so taucht doch immer von Zeit zu Zeit die gegentheilige Befürchtung auf, so dass einige Chemiker empfohlen haben, die Operation in einer Retorte vorzunehmen, wodurch sie offenbar an Einfachheit bedeutend verliert.

Um nun in dieser Beziehung alle Zweifel zu beseitigen, musste der Ausdruck «verdünnte Salzsäure» näher präcisirt werden. Ich bat daher Herrn A. Souchay in dieser Hinsicht einige entscheidende Versuche anzustellen und theile nachstehend die Art der Ausführung und die erhaltenen Resultate mit.

1. 10 Grm. krystallisirtes arsensaures Natron, welches keine Spur von arseniger Säure enthielt, 100 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 200 CC. Wasser wurden in eine tubulirte Retorte gebracht; der schräg aufwärts gerichtete Hals derselben war mit einem gläsernen Kühlapparat und dessen Ende mit einer Vorlage verbunden.

---

[1]) Fresenius und v. Babo über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen, Annal. d. Chem. u. Pharm. 49. 296.

Man erhitzte über einer Gaslampe zum gelinden Sieden, so dass eine nicht zu rasche Destillation eintrat.

Die erst übergegangenen 40 CC. Destillat wurden mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, erst in der Kälte, dann bei 70° C. Es trat nicht die geringste Färbung oder Fällung ein. Das Destillat war also vollkommen frei von Arsen.

Ein gleiches Resultat wurde bei der zweiten Portion des Destillates (53 CC.) erhalten.

Die dritte Portion dagegen (41 CC.) enthielt die erste Spur von Arsen. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit nahm beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen Stich in's Gelbe an, und nach längerem Stehen schied sich eine geringe Spur Schwefelarsen ab.

Die vierte Portion des Destillates betrug 57 CC. Sie wurde mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schon während der ersten Minuten wurde etwas Schwefelarsen ausgeschieden, dessen Menge sich allmählich noch ein wenig vermehrte.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass sich aus einer Flüssigkeit, welche aus 1 Theil Salzsäure von gewöhnlicher Stärke (1,12 spec. Gew.) und 2 Theilen Wasser besteht, auch bei längerem wallenden Kochen nie Arsen verflüchtigt, selbst wenn die Lösung eine grosse Menge desselben enthält, vorausgesetzt, dass dasselbe als Arsensäure vorhanden ist. Erst wenn so viel verdünnte Säure abdestillirt ist, dass der Rückstand aus etwa gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und Wasser besteht, entweichen mit der Salzsäure Spuren von Arsen.

Sorgt man daher bei der Zerstörung organischer Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kali, dass die zugesetzte Salzsäure nicht mehr als ein Drittel der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit beträgt, und dass bei länger fortgesetztem Erhitzen das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, so kann man mit völliger Gewissheit behaupten, Arsen könne bei dieser Operation nicht verloren gehen.

Aber selbst dann, wenn Salzsäure von gewöhnlicher Stärke ganz unverdünnt angewandt wird, ist die sich verflüchtigende Menge von Arsen immer nur eine sehr unbedeutende.

Nachstehende Versuche beweisen diess auf's Schlagendste.

10 Grm. reines krystallisirtes arsensaures Natron wurden mit 100 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht in dem oben beschriebenen Apparate über der Lampe zum Sieden erhitzt, bis 58 CC. überdestillirt waren.

Das Destillat mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte 0,0043 Grm. Arsensulfür, entsprechend 0,0026 Arsen. — Bei einem zweiten auf gleiche Art angestellten Versuche wurden aus

72 CC. Destillat 0,0035 Grm. Arsensulfür erhalten, entsprechend 0,00213 Grm. Arsen.

Da nun in 10 Grm. arsensaurem Natron 1,866 Grm. Arsen enthalten sind, so enthielt das Destillat beim ersten Versuch nur 0,14 Proc. und beim zweiten nur 0,11 Proc. der im Ganzen vorhandenen Arsenmenge.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

R. Fresenius.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper. F. G. Schaffgotsch (Poggend. Annal. 116. 279) hat das Verfahren, welches Schulze und ich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln zuerst vorschlugen und anwandten, und das Habich und W. Stein (diese Zeitschrift I. 391) zum gleichen Zwecke bei Gerste und Malz gebrauchten, nun auch mit bestem Erfolge bei Mineralien, Schwefel, Kautschuk, Paraffin etc. in Anwendung gebracht. Er empfiehlt es namentlich zur Bestimmung des spec. Gewichts von Körpern von geringem absoluten Gewicht, weil bei solchen die Dichtigkeitsbestimmung auf gewöhnlichem Wege leicht ungenau wird und zwar um so mehr, je höher ihr spec. Gewicht ist.

Das Princip des Verfahrens besteht bekanntlich darin, dass man den zu prüfenden Körper in einer durchsichtigen Flüssigkeit von gleicher aber noch unbekannter Dichtigkeit zum Schweben bringt und dann das Eigengewicht dieser Flüssigkeit auf irgend eine Weise bestimmt. Die Gewichtsmenge des Körpers kann hierbei ganz unbekannt bleiben und kommt nur in sofern in Betracht, als kleine Stücke unter übrigens glei-

chen Umständen eine verhältnissmässig grössere Oberfläche besitzen und desshalb in der Flüssigkeit wegen stärkeren Widerstandes langsamer steigen und sinken als grosse, wodurch der Versuch schwierig und bei sehr kleinen Stücken unmöglich wird. Dass man aber unter 0,1, ja selbst unter 0,01 Grm. heruntergehen könne, beweisen die Versuche des Verfassers.

Als Schwebeflüssigkeiten benutzte derselbe für Substanzen von geringerer Dichte als Wasser (Paraffin, Kautschuk, Gutta-Percha) verdünnten Weingeist, — für Substanzen von etwa 1,1 spec. Gewicht verdünnte Salpetersäure oder Kochsalzlösung, für dichtere Substanzen eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in Salpetersäure. Letztere wird bereitet, indem man 200 Grm. Quecksilberoxyd mit 450 CC. gewöhnlicher Salpetersäure (wohl von 1,2 spec. Gewicht) in einer geräumigen Flasche schüttelt, bis die sich einstellende Erwärmung vorübergegangen, dann filtrirt und das etwas über 450 CC. ausmachende Filtrat rasch abdampft, ohne zu kochen. Man gibt der Lösung ein spec. Gewicht von 3,3—3,4 (ein Stückchen Olivin von Turnau in Böhmen muss eben darin sinken), da sie bei einem höheren beim Aufbewahren in Stubenwärme leicht erstarrt. Braucht man sie dichter, so dampft man eine Portion unmittelbar vor dem Versuche etwas ein, wodurch man ein höheres spec. Gewicht als 3,5 erreichen kann. Die Lösung darf nicht mit pflanzlichen oder thierischen Stoffen in Berührung kommen, welche sie bräunen, auch nicht an der Luft stehen, weil sie dann Wasser anzieht. Starke Verdünnung muss nicht durch Wasser geschehen, weil es basisches Salz fällt, sondern durch verdünnte Salpetersäure. Es ist diess auch beim Ausspülen der Gefässe zu berücksichtigen. Die Verdünnung ist von Zusammenziehung begleitet.

Zum Behufe der Dichtigkeitsbestimmung eines Körpers lässt man denselben zunächst auf einer etwas dichteren, in einem Stehcylinder von etwa 40 CC. Inhalt enthaltenen Flüssigkeit schwimmen, deren Temperatur ungefähr 1 Grad niederer ist als die normale (17,5°). Man fügt alsdann das Verdünnungsmittel hinzu bis zum langsamen Sinken des Körpers, dann wieder mittelst eines Glasstabes schwere Flüssigkeit, bis völliges Schweben erreicht ist. Während der Operation sorgt man durch Umfassen des Cylinders mit der Hand, dass die Temperatur der Flüssigkeit auf 17,5° C. steigt. Als Rührstab bedient man sich eines Thermometers. Das Umrühren muss fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit beim Hindurchsehen keine das Licht ungleich brechenden Streifen mehr zeigt.

Um schliesslich die Dichtigkeit der Schwebeflüssigkeit zu bestimmen, bediente sich der Verfasser einer Vollpipette von ½ Quadratmillimeter

Mündung und kurzem Schnabel, welche bis zum Strich 5,0065 Grm. Wasser von 17,5° C. fasste und sich in ein fest anschliessendes mit ihr zusammen tarirtes Reagensrohr schieben liess. In diesem Rohre wurde die Pipette, nachdem das Flüssigkeitsgemisch bis zur Marke emporgesogen und sie äusserlich durch Seidenpapierbäuschchen ohne Erwärmen genau abgetrocknet war, auf die Wage gebracht, wo sie von einem über die Hängedrähte gestreiften mittarirten Kautschukring gehalten wurde. Wenn man nicht die von der Pipette aufgenommene, sondern die aus einer nass geaichten Pipette ausfliessende Menge wägt, erhält man falsche Zahlen, weil die verschiedenen Schwebeflüssigkeiten am Glase anders haften als Wasser. — Für gewerbliche Zwecke empfiehlt sich natürlich zur Bestimmung des spec. Gewichtes der Schwebeflüssigkeit am meisten ein Aräometer ohne Gewichte.

Die Resultate, welche der Verfasser bei 15 verschiedenen Körpern nach dem älteren Verfahren (Bestimmung des Gewichtsunterschiedes beim Wägen in Luft und in Wasser) und nach dem neuen erhielt, lassen in Betreff ihrer Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig.

Phipson (Dingler's polyt. Journal 166. 79) bestimmt das spec. Gewicht von Mineralsubstanzen mit Hülfe einer calibrirten Röhre und einer einmaligen Wägung, indem er die gewogene Substanz in eine nach Kubikcentimetern eingetheilte Röhre steckt, in welcher eine notirte Menge Wasser enthalten ist. Da der feste Körper so viel Wasser verdrängt, als er Raum einnimmt, so findet man aus der Erhöhung des Wasserstandes in der Röhre, wie viel CC. Inhalt er besitzt, und durch Division mit dem bekannten Gewichte das spec. Gewicht. Hat man z. B. 5 Grm. von einem Mineral und ist nach dem Einlegen desselben in die Glasröhre der Wasserstand um 2,5 CC. gestiegen, so beträgt das spec. Gewicht $\frac{5}{2,5} = 2$.

Diese Methode kann nur annähernde Resultate liefern und sollte desshalb nicht zu genauen Bestimmungen gebraucht werden. Im Principe völlig richtig, ist ihre mangelnde Genauigkeit dadurch bedingt, dass man Wasser in einer graduirten Röhre nicht genauer als auf 0,02 CC. ablesen kann. Ein Fehler in diesem Betrage gibt aber immer schon eine erhebliche, oft aber eine ganz gewaltige Differenz im Resultat. Dieselbe ist natürlich um so bedeutender, je geringer das absolute und je grösser das specifische Gewicht des angewandten Körpers.

Gesetzt 5 Grm. Schwefel verdrängen nach einer Ablesung 2,50, nach einer zweiten 2,52 Wasser, so findet man das spec. Gewicht zu 2,000 und zu 1,984. Die Differenz beträgt also schon 0,016. — Gesetzt da-

gegen 3 Grm. Platin verdrängen nach erster Ablesung 0,14, nach zweiter 0,16, so erhält man als spec. Gewicht 21,429 und 18,750, somit die ganz unzulässige Differenz von 2,679.

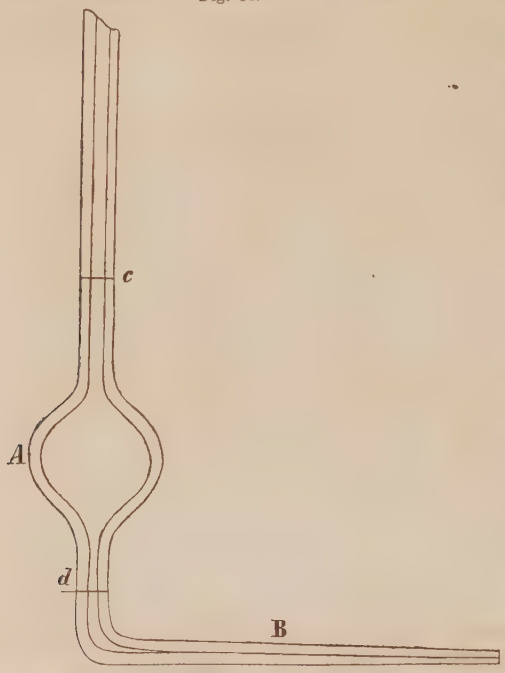
Bestimmung des Schmelzpunktes von die Wärme schlecht leitenden Körpern. Gay-Lussac hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Löslichkeit eines Körpers sich nicht ändert, wenn er aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. M. Gerardin (Compt. rend. 54. 1082) hat sich nunmehr überzeugt, dass umgekehrt die Gegenwart eines Lösungsmittels, sofern es nicht chemisch einwirkt, den Schmelzpunkt der Körper nicht verdünnt. So schmilzt Schwefel genau bei 111,5°, er mag in Schwefelsäure, Zinnchlorid oder Amylalkohol suspendirt sein, und Phosphor bei 44,2°, sei es, dass er sich in den verschiedenen Alkoholen, in Wasser oder in Chloroform befindet. Aehnliche Resultate beobachtete der Verfasser bei Jod und festen Fetten; eine Ausnahme von der Regel fand er nie.

Will man daher den Schmelzpunkt fester Körper bestimmen, so braucht man sie nur in einer Flüssigkeit zu erhitzen, in welcher sie mehr oder weniger löslich sind. So klein auch immer die Menge sein mag, man sieht stets deutlich, wann Schmelzung eintritt, namentlich wenn der Körper fein zertheilt und im festen Zustande undurchsichtig, dagegen im flüssigen Zustande durchsichtig ist.

Transspiration von Flüssigkeiten. Den unter Druck erfolgenden Durchgang tropfbarer Flüssigkeiten durch ein Capillarrohr nennt Th. Graham Transspiration von Flüssigkeiten, entsprechend der Analogie mit der Transspiration von Gasen. Er hat die Beziehungen zwischen der Transspiration der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung durch umfassende Versuche festgestellt (Philosoph. Transactions 1861. 373, — Annal. der Chem. u. Pharm. 123. 90), und da ein weiteres Verfolgen der zuerst von Poiseuille (Mém. Savants Etrangers IX. 433, — Annal. d. Chem. u. Pharmac. 64. 129) betretenen Bahn auch für analytische Zwecke gewinnbringend sein dürfte, so theile ich nachstehend die Art mit, in welcher Graham seine Versuche angestellt hat. Der von ihm angewandte Apparat ist dem von Poiseuille sehr ähnlich. Er bestand aus einem kleinen aber ziemlich starken kugelförmigen Glasgefäss A (Fig. 38) von etwa $^2/_3$ Zoll Durchmesser und 4—8 CC. Inhalt, welches an einer dicken, etwa 2 Mm. weiten Glasröhre aufgeblasen war. Eine Marke c wurde über und eine eben solche d unter dem Glasgefässe auf der Glasröhre angebracht, um die bei den Versuchen in Betracht kommende Capacität anzuzeigen. Der untere Theil

der Röhre war rechtwinkelig gegen den oberen gebogen, und eine feine Capillarröhre B von 3—4 Zoll Länge war an das umgebogene Ende angeschmolzen. Das Glasgefäss und die Capillarröhre wurden während des Versuches in ein Gefäss mit Wasser eingetaucht, um Gleichförmigkeit der Temperatur zu sichern. Der Druck, welcher das Durchfliessen der Flüssigkeit durch die Capillarröhre bewirkte, war der einer Atmosphäre, entsprechend dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Mm. Höhe, und wurde, wie bei Poiseuille's Versuchen, durch Luft ausgeübt, welche in einem grossen, mit einem Quecksilbermanometer versehenen Gefässe verdichtet war. Die Zeit, innerhalb welcher die obere Grenze der Flüssigkeit von der Marke c bis zu der Marke d sich senkte, wurde in Secunden notirt. Diese Zeit schwankte bei verschiedenen Flüssigkeiten zwischen 300 und 900 Secunden. Bei wiederholten Versuchen mit derselben Flüssigkeit überschritt die Schwankung in der Zeitbestimmung, der Beobachtungsfehler, 1 oder 2 Secunden nicht. Als Normaltemperatur wählte der Verf. 20° C. Die Füllung des Glasgefässes geschieht am besten durch Aufsaugen der entsprechenden Flüssigkeit durch das Capillarrohr. Um diess auszuführen, wird die verdichtete Luft mittelst eines Hahns abgeschlossen und die obere Röhre an dem Glasgefässe mit dem Recipienten einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, in welchem man Luftverdünnung bewirkt, während das offene Ende des Capillarrohres in die zu prüfende Flüssigkeit taucht.

Fig. 38.



Um eine deutliche Vorstellung von den merkwürdigen Resultaten zu geben, welche in Betreff der Mischung von Alkohol und Wasser schon früher von Poiseuille und neuerdings von Graham bei sehr verschiedenen Flüssigkeiten erhalten worden sind, theile ich nachstehend die

bei Ermittelung der Transspiration der Salpetersäure erhaltenen Zahlen mit.

Der Apparat fasste 8,075 CC., die Länge der Capillarröhre betrug 28 Mm., der Durchmesser derselben im Lichten 0,0942 Mm. Die Zeit, welche Wasser unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 20° C. zum Ausfliessen brauchte, betrug 348 Secunden.

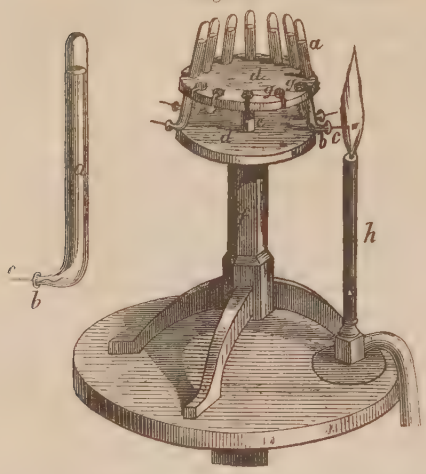
Zu 100 Th. Säure NO_5, HO gesetzte Menge Wasser.	Wassergehalt in Proc.	Transspirationszeit in Secunden.	Transspirationszeit Wasser = 1.	Spec. Gewicht bei 15°.
0	0	344,5	0,9899	1,5046
25,47	20,38	692	1,9885	1,4358
28,56 . 2 Aeq. HO	21,43	705	2,0258	
30	23,07	712	2,0459	
40	28,50	725	2,0833	
42,85 . 3 Aeq. HO	29,99	732	2,1034	1,3978
45	31,03	730	2,0977	
50	33,33	728,5	2,0919	1,3816
55	35,48	718	2,0632	
57,12 . 4 Aeq. HO	36,35	712	2,0459	
60	37,50	709,5	2,0387	1,3598
70	41,17	683	1,9626	1,3407
80	44,44	661	1,8994	1,3239
90	47,36	635,5	1,8261	
100	50,00	593	1,7040	1,2943
200	66,66	472	1,3563	

Man erkennt, dass das Hydrat $NHO_6 + 3\,HO$ oder NO_5, $4\,HO$ durch seine geringe Transspirabilität auf's deutlichste charakterisirt ist, und dass man, nachdem die Relation zwischen dieser Eigenschaft und dem Wassergehalte einmal festgestellt ist, die Transspirabilität eben so gut als das spec. Gewicht benutzen könnte, um die Stärke einer Salpetersäure zu bestimmen.

Spectralanalyse. Alexander Mitscherlich (Journ. f. prakt. Chem. 86. 13) hat eine Reihe höchst interessanter Beiträge zur Spectralanalyse geliefert. Ich theile nachstehend zunächst den sinnreichen Apparat mit, dessen er sich bediente, um mehrere Stunden lang constante, intensive Flammen zu erhalten, sodann die neuen und wichtigen Resultate, zu denen er durch seine Versuche gelangte.

Das Gestell dd (Fig. 39) ist mittelst des in die Hülse f reichenden Stabes e um seine Achse drehbar. Es trägt in den Schlitzen g oben zugeschmolzene Glasröhrchen a, welche unten umgebogen sind und in eine schmale Röhre b auslaufen. In diesen sind die Auflösungen der Substanzen enthalten, die zu den Spectralanalysen verwendet werden sollen. In der Röhre b eines jeden Röhrchens befindet sich ein Bündel von ganz feinen Platindrähten c, die fest mit einem Platindraht umwickelt und durch Biegung des Bündels in die Röhre eingeklemmt sind. Dieses Bündel zieht vermöge der Capillarität neue Flüssigkeit an die Stelle der verdampften; es wird bei Anstellung eines Versuches in richtiger Weise in die Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe eingeschoben. Man hat darauf zu achten, dass nicht zu viel und auch nicht zu wenig Flüssigkeit in die Platindrahtbündel gelangt.

Fig. 39.



Füllt man die Gläser a nur mit einer Auflösung der zu untersuchenden Substanzen, so werden die Platinbündel bald mit Substanz angefüllt und verlieren dadurch die Fähigkeit, Wasser, das durch sein Verdampfen bei den Erdarten die Spectra hervorbringt, aufzusaugen. Der Verfasser setzt, um diesem Uebelstande zu begegnen, den Lösungen essigsaures Ammon zu, wodurch zugleich die Constanz und Intensität der Flammenfärbung gesteigert wird. Er wendet dieses Salz in einer 15 Proc. enthaltenden wässrigen Lösung an und mischt 20 Theile dieser Lösung mit 1 Theil der zu untersuchenden concentrirten Salzlösung. Wird der Apparat nicht benutzt, so stellt man ihn, um das Verdunsten des Wassers zu hindern, unter eine Glasglocke.

Zur Vergleichung zweier Spectra von wenig complicirter Beschaffenheit bringt man die Drahtbündel von 2 neben einander stehenden Glasröhrchen zugleich in eine Flamme. Sind dagegen die Spectra complicirt, oder verhindern andere Umstände, sie in einer Flamme zu vereinigen, so stellt der Verfasser die beiden Flammen hinter einander vor den Spalt, bringt über den vorderen Brenner ein Blech von der Form a (Fig. 40), das etwas breiter ist als die Flamme, und trennt so beide

Flammen vollständig. Bei b ist die Mitte des Spaltes; die demselben ferner stehende Flamme schickt über b hinweg ihr Licht in den Spalt. Der Apparat hat neben der constanten Flamme und der grossen Lichtintensität derselben den Vortheil, dass die einzelnen Flammen zu jeder Zeit und ohne Vorbereitung nach einander vor den Spalt gebracht werden können.

Fig. 40.

Als der Verfasser die Platindrahtbündel zweier Gläschen, von denen das eine eine Lösung von 1 Theil essigsaurem Baryt mit 10 Theilen essigsaurem Ammon versetzt, das andere aber Salzsäure enthielt, gleichzeitig in die Flamme brachte, erhielt er kein Barytspectrum, wie es der Fall gewesen sein würde, wenn die Salzsäure weggelassen worden wäre, sondern ein anderes, aus zwei hellen grünen Streifen bestehendes, und eben dasselbe liess sich auf noch bequemere Weise erhalten, wenn ein Gläschen mit einer Mischung von 1 Th. concentrirter Chlorbaryumlösung, 20 Th. Salmiaklösung und 20 Th. Salzsäure von 20 Proc. Chlorwasserstoffgehalt beschickt wurde.

Als der Verfasser in gleicher Weise Chlorstrontium und Chlorcalcium anwandte, erhielt er Spectra, die von den gewöhnlichen Strontian- und Kalkspectren sehr verschieden waren, die aber von den diesen angehörenden Linien selten ganz frei erhalten wurden.

Aus diesen Versuchen schliesst der Verfasser, dass die Spectren der Metalle der alkalischen Erden (die gewöhnlichen Spectren) verschieden sind von den Spectren der entsprechenden Chlormetalle, denn eine Veränderung einzelner Linien der Spectren durch Salmiak ohne chemische Wirkung findet nicht statt, wie daraus zu ersehen, dass die Spectren nicht verändert werden, wenn man das Licht der gefärbten Flammen durch eine Salmiakdämpfe enthaltende Flamme gehen lässt.

Versuche, besondere Spectren der Jod-, Schwefel- oder Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit Hülfe von Jod-, Schwefel- oder Fluorammonium in analoger Art zu erhalten, lieferten nicht das erwartete Resultat. Wenn die Salze nicht flüchtig waren, so wurde kein Spectrum erhalten, andernfalls das gewöhnliche, indem die Salze durch den Kohlenstoff oder Wasserstoff der Flamme reducirt wurden.

Die Spectren des Kupfers, des Chlorkupfers und Jodkupfers zeigen bei grosser Verschiedenheit doch eine gewisse Aehnlichkeit. Bei Untersuchung der Kupferspectren fand der Verfasser auch, dass, wenn man in eine durch Chlorstrontium gefärbte Flamme ein Platinnetz mit Kupferchlorid — Chlorammonium bringt, die blaue Linie des Chlorstrontiums verschwindet.

Chlornatrium und Chlorkalium liefern keine Spectren. Es liess sich diess bei Chlorkalium schon in der Art nachweisen, dass in eine durch ein Kaliumspectrum gefärbte Flamme ein Platindrahtbündel mit Salzsäure und einer Auflösung von Salmiak gebracht wurde; durch deren Einfluss verschwand das Kaliumspectrum sogleich. Bei Natrium gelang der Versuch auf diese Art nicht. Wurde aber Kochsalz in einem auf beiden Seiten durch Glasplatten verschlossenen Porzellanrohr zum starken Rothglühen und somit zur Verflüchtigung gebracht, so lieferten weder die in dem Rohre enthaltenen glühenden Chlornatriumdämpfe noch ein Licht, welches seine Strahlen der Länge nach durch die Röhre warf, ein Spectrum.

Der Verfasser schliesst aus diesen Versuchen, dass die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, welche ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern dass das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall selbst dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt. Er fügt hinzu, dass man wohl mit Recht auch den Schluss ziehen könne, jede Verbindung erster Ordnung, wenn ihr ein Spectrum zukomme (das aber natürlich nicht durch Zersetzung der Verbindung durch die Flamme erzeugt sein dürfe) habe ein eigenes Spectrum.

Ob die gewöhnlichen Spectren durch die Metalle selbst oder durch deren Sauerstoffverbindungen erzeugt werden, suchte der Verfasser zu entscheiden, indem er in dem mit Glasplatten an beiden Seiten verschlossenen Rohre durch geeignetes Erhitzen Natron und kohlensaures Natron und schliesslich auch Natrium zum Verdampfen brachte. Nur im letzteren Falle erhielt er bei optischer Prüfung der Dämpfe ein Natriumspectrum, und zwar lieferten die glühenden Natriumdämpfe ein ziemlich helles, ein durch die Röhre durchfallendes Licht dagegen ein vollkommen schwarzes.

Der Verfasser schliesst daraus, dass die gelbe Natronlinie das Spectrum des metallischen Natriums sei und weiter, da Natrium fast die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, dass alle Spectra, die durch Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spectra der Metalle selbst seien. — Bezüglich der Schlüsse, welche der Verfasser auf den Zustand macht, in welchem die betreffenden Metalle in der Sonnenatmosphäre enthalten seien, verweise ich auf die Abhandlung.

Wolf und Diacon (Compt. rend. 55. 334) haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Licht, welches Natrium bei einer hohen Temperatur aussende, nicht einfarbig sei, sondern ein aus mehreren bestimmten Linien bestehendes Spectrum liefere. Sie wandten bei ihren Versuchen

das folgende Verfahren an, welches ihnen von Foucault angegeben worden war.

Durch eine in der Mitte etwas nach unten gebogene Röhre wurde Wasserstoffgas geleitet, während ein an der tiefsten Stelle der Biegung befindlicher Körper durch schwächeres oder stärkeres Erhitzen langsamer oder rascher im Wasserstoffstrom verflüchtigt wurde. Entzündet man das damit beladene Wasserstoffgas, so erhält man eine gefärbte Flamme, welche — wenn man den Verbrennungsprocess durch einen Strom reinen Sauerstoffgases steigert — in manchen Fällen blendend wird. Viele metallische Chlorüre, vor Allem aber die Alkalimetalle und ihre in hoher Temperatur flüchtigen Verbindungen geben unter diesen Umständen, soferne die Röhre eine genügende Menge des Stoffes enthält, Spectren von vollkommener Reinheit und langer Dauer.

Ein Natriumkügelchen auf genannte Art in einer eisernen Röhre in Wasserstoff verflüchtigt, gibt dessen Flamme unvergleichlichen Glanz, und in dem Spectrum derselben unterscheidet man 6 ganz bestimmte Linien. Die Lage und Intensität derselben bezeichnen die Verfasser auf folgende Weise:

δ	α	β	ε	γ	δ
105,7	100	95	80	74	60,7.

Die Reihenfolge der Griechischen Buchstaben bezeichnet die relative Intensität der Linien, welche sich alle in voller Reinheit auf einem leicht gefärbten Grunde zeigten, der sich ungefähr von 110 bis 35 erstreckte [1]). Dieser Grund ist übrigens nicht zusammenhängend, sondern bietet zwei durch verschiedene Intensität sehr wahrnehmbare Unterbrechungen dar, die eine bei 90, die andere bei 85, von denen die erstere dadurch bemerkenswerth ist, dass sie mit einer grünen Linie zusammenfällt, welche die Verfasser in der Flamme von in Luft oder Chlor brennendem Natrium gleich anfangs beobachtet hatten. Dieselbe scheint bedingt durch die Anwesenheit eines Ueberschusses von Natriumdampf, und in der That erhält man auch das grüne Band des Spectrums bei 90 durch eine sehr feine Linie begrenzt, sobald man durch stärkeres Erhitzen der eisernen Röhre die Menge des verdampfenden Natriums vermehrt.

---

[1]) Zur Erklärung der angegebenen Maasse füge ich die Relation der Zahlen und der wesentlichsten Frauenhofer'schen Linien, wie sie bei dem Apparate der Verfasser sich darstellte, bei:

A	a	B	C	D	E	b	F	G	h	H
125,5	120,3	116,8	112,3	100	84,3	81	69,7	41,7	27	16,5.

Kalium unter gleichen Bedingungen gelinde erhitzt, liefert eine prachtvolle Flamme. Die Linien ihres Spectrums sind grossentheils schon von Grandeau und Debray bezeichnet worden. Sie nehmen folgende Stellen ein:

α	γ	δ
125,5	117,5	98,5 — 97,8 — 97,5

ε	ε	ε
87 — 86,5 — 86	79,5 — 79 — 78,5	74 — 73,3 — 72,5

ζ	ζ	ζ	η	β
69	66,7	65	59,7	21,5.

Bringt man Kalium und Natrium zu gleicher Zeit in die Röhre, so erscheint erst das Kaliumspectrum allein, erst später auch das des Natriums. In dem Maasse als jenes schwächer wird, steigert sich die Intensität der Natriumlinien. Fallen beide übereinander, so kann man leicht beobachten, dass die blaue Linie δ des Natriums mit der η des Kaliums nicht zusammenfällt. Nimmt man das Verflüchtigen des Kaliums oder Natriums in einer Glasröhre vor, so erhält man das Spectrum des betreffenden Metalls, aber gleichzeitig auch die Hauptlinien des anderen, wenn solches in dem Glase enthalten ist.

Da den Verfassern metallisches Lithium nicht zu Gebot stand, verflüchtigten sie im Wasserstoffstrom Chlorlithium, welches in einer aus Platinblech gebildeten Röhre enthalten war. Sie erhielten sofort vier charakteristische, sehr glänzende Linien:

α	β	δ	γ
114,3	104,3	73,2	57,2

Die blaue Linie γ fällt fast genau zusammen mit der schwächsten von den beiden blauen Cäsium-Linien.

Die Methode flüchtige Körper zum Behufe spectral-analytischer Prüfung im Wasserstoffstrom zu verflüchtigen, scheint den Verfassern allgemeiner Anwendung fähig. Sie eignet sich auch für Chlorcalcium sehr gut, bei Chlorstrontium und Chlorbaryum dagegen bietet sie dem gewöhnlichen Verfahren gegenüber keine Vortheile, vorzüglich aber bewährt sie sich bei Chlorkupfer, Chlorzink etc.

Die blaue Linie im Lithiumspectrum, welche eben erwähnt wurde, ist schon früher von J. Tyndall (Phil. Mag. 22. 154), sowie von E. Frankland (Phil. Mag. 22. 472) beobachtet worden. Letzterer macht darauf aufmerksam, dass ihr Auftreten gänzlich von der Temperatur

abhängig ist. Chlorlithium in der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners liefert keine Spur derselben, in einer Wasserstoffflamme erscheint die blaue Linie matt, in einer Knallgasflamme intensiv.

Roscoe und Clifton (Chem. News 1862. No. 125, p. 233) brachten zum genaueren Studium der Spectren verschiedener Elemente Stückchen der Chloride oder anderer Salze an Platindraht zwischen die zwei Platinelektroden eines starken, in seiner Wirkung durch Einschaltung einer Leydner Flasche verstärkten Inductionsapparates. Sie sahen alsdann 2 getrennte Natriumlinien, — erkannten, dass die blaue Lithiumlinie etwas brechbarer ist als die blaue Strontiumlinie, — fanden die Beobachtung Kirchhoff's bestätigt, dass im Kalkspectrum bei der hohen Temperatur intensiver elektrischer Funken helle Linien sichtbar werden, welche sich bei der Temperatur der Steinkohlengasflamme nicht erkennen lassen, — sahen, dass Ca β durch 5 feine grüne Linien und Ca α durch 3 feine orangefarbene bis rothe Linien ersetzt wurde, von welchen jene weniger brechbar waren als irgend ein Theil von Ca β, diese dagegen brechbarer als Ca α. Aehnliche Veränderungen brachte die erhöhete Temperatur im Strontium- und Baryum-Spectrum hervor. Sr δ zeigte sich in hoher Temperatur unverändert, aber begleitet von 4 neuen violetten Linien.

In einer dem Analytiker zugänglicheren und sehr einfachen Weise gelang es W. Crookes (Chem. News 1862. No. 125, p. 234) die Intensität der Spectren der Metalle zu steigern, und zwar dadurch, dass er die chlorsauren Salze in die nicht leuchtende Gasflamme brachte. Auch bei diesem Verfahren traten in Folge gesteigerter Temperatur Linien auf, welche man bei Anwendung anderer Salze nicht beobachtet, z. B. die blaue Lithiumlinie, die blaue Kalklinie, mehrere neue violette Strontiumlinien etc. Auch Kupfer, Blei und Cadmium liefern unter diesen Umständen ausgezeichnet schöne Spectren; das des ersteren zeigt dabei das Bemerkenswerthe, dass das anfangs entstehende Spectrum nicht identisch ist mit dem später auftretenden.

Die Chlorate bereitet der Verfasser durch Zersetzung der Sulfate mittelst chlorsauren Baryts, oder indem er die Lösung des letzteren mit der aequivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt, durch Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirt und das Filtrat mit dem betreffenden Oxyd oder Carbonat neutralisirt.

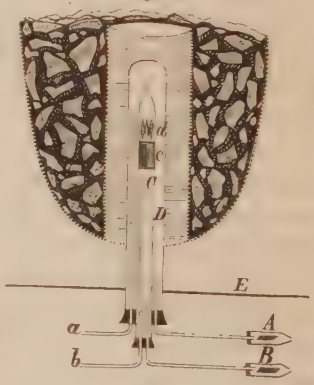
Apparat um zu untersuchen, ob Dämpfe einfach oder gemengt sind. Bekanntlich hat man wiederholt die abnormen Condensationen, welche die Bestimmungen der Dampfdichte verschiedener chemischer

Verbindungen ergaben, aus einem durch die höhere Temperatur bedingten Zerfallen derselben in ein Gemenge von Zersetzungsproducten erklärt. Ein directer Beweis, dass solche Dämpfe als ein Gemenge verschiedener Gase zu betrachten seien, lag bisher nur in solchen Fällen vor, in denen die Gemengtheile des Dampfes isolirt werden konnten, weil sie sich beim Sinken der Temperatur wenigstens theilweise der Wiedervereinigung zur ursprünglichen Substanz entziehen.

Pebal (Annal. d. Chem. u. Pharm. 123. 199) hat nun die Frage auch bei Salmiak zu lösen versucht, d. h. bei einem Körper, bei dem die Dämpfe nach dem Erkalten sich wieder ganz zum ursprünglichen Körper verdichten. Von den beiden von Bunsen bezeichneten Mitteln, die einfache oder gemengte Beschaffenheit eines Gases nachzuweisen, Absorption und Diffusion, konnte im vorliegenden Falle nur das letztere in Betracht kommen. Besteht — so schloss Pebal — Salmiakdampf aus Ammoniak und Chlorwasserstoff, so muss, da das minder dichte Ammoniak gegen Wasserstoff voraussichtlich schneller diffundirt als der dichtere Chlorwasserstoff, in der Wasserstoffatmosphäre freies Ammoniak, in der Salmiakatmosphäre dagegen freier Chlorwasserstoff auftreten. Der Versuch hat diesen Schluss vollständig gerechtfertigt.

Der Apparat, dessen sich der Verfasser bediente, ist in Fig. 41 dargestellt. In ein etwa 13 Mm. weites und an dem einen Ende bis auf 2 Mm. verengtes Glasrohr C wird ein vorher ausgeglühter, ziemlich dicht schliessender Asbestpfropf als Diaphragma eingeschoben, nachdem man zuvor einige vorher bis zum beginnenden Sublimiren erhitzte Salmiakstückchen eingebracht hat, so dass diese auf dem Asbestpfropf liegen. Man steckt jetzt C in das weitere Glasrohr D, füllt beide Röhren durch a und b mit trocknem Wasserstoff, gibt in das Röhrchen A befeuchtetes blaues und in B rothes Lackmuspapier und führt den Apparat, unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff, von unten in den aus Draht angefertigten und so eingerichteten Kohlenkorb, dass das Glasrohr von den glühenden Kohlen nicht berührt wird. Den unteren Theil des Apparates schützt man durch eine Pappscheibe E. Sobald der Salmiak einigermaassen lebhaft zu sublimiren beginnt, wechseln die Lackmuspapierstreifen die Farben, indem bei A Chlorwasserstoff, bei B Ammoniak entweicht. Ist dann

Fig. 41.



die ganze Menge des festen Salmiaks in d verschwunden, so färbt sich kurz nachher das gebläute Lackmuspapier in B wieder roth, weil nun in dem diffundirenden Gasgemenge der Chlorwasserstoff überwiegt. Der Verfasser bemerkt schliesslich, der Versuch sei so leicht und sicher ausführbar, dass er sich zum Collegienexperimente eigne.

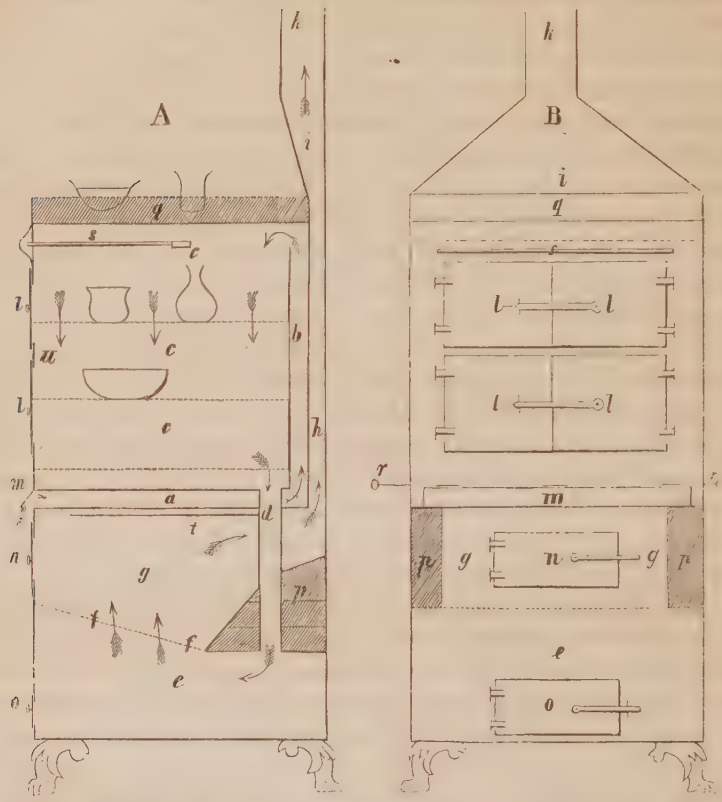
Porosität von Porzellangefässen. Bekanntlich haben Deville und Troost zur Bestimmung der Dampfdichten des Schwefels, Selens, Tellurs etc. Ballons von Porzellan benutzt, welche äusserlich mit einer Schicht von Feldspathglasur überzogen waren. Solche Gefässe konnten selbst bei 1440° noch zu dem gedachten Zwecke gebraucht werden. Unterlässt man es aber, den Gefässen äusserlich die genannte Glasur zu geben, so erweisen sie sich bei hohen Temperaturen porös. Résal und Minary (Compt. rend. 54. 682) überzeugten sich hiervon, als sie Zuckerkohle in einem damit ganz angefüllten innen glasirten Porzellanrohre der Weissglühhitze aussetzten. Sie beobachteten während 7 Stunden eine unausgesetzte Entwickelung von Stickgas und Kohlenoxydgas, und die gelockerte Beschaffenheit der inneren Glasur, welche die Röhre nach dem Zerbrechen erkennen liess, zeigte deutlich, dass die genannte Gasentwickelung durch atmosphärische Luft veranlasst war, welche die Wandungen der Röhre durchdrungen hatte.

Warmluftofen für Trocknung und Adampfung. Alex. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 86. 351) empfiehlt zum Abdampfen und Trocknen einen Warmluftofen von sinnreicher Einrichtung. Fig. 42 A zeigt denselben im Seitendurchschnitt, B in der Vorderansicht. Der Warmluftofen hat die grösste Aehnlichkeit mit einem gewöhnlichen viereckigen gusseisernen Kochofen, unterscheidet sich aber von einem solchen durch die eigenthümliche Luftcirculation. e ist der Aschenraum mit seiner Thüre o, darüber und abgegrenzt durch den schief liegenden Rost ff befindet sich der Feuerraum g mit seitlicher und hinterer Steinausfütterung ppp, mit der Thüre n und dem Rauchgang h. ccc ist der Trockenschrank mit den Thüren ll. Dieser Schrank ist durch eine Doppelplatte mit dazwischen befindlicher Luft getrennt von dem Feuerraum und Rauchgang.

Die für die Feuerung nöthige Luft tritt in einer mittelst der Klappe m zu regulirenden Menge in den Ofen von der Vorderseite oberhalb des Feuerraumes g ein, breitet sich zwischen der Deckplatte des letzteren und der Bodenplatte des Schrankes c aus, steigt zwischen der Rückwand des letzteren und der Vorderwand des Rauchganges h aufwärts und mündet in den Schrank unter q. Von hier sinkt sie allmählich nach

unten und wird durch das Rohr d in den Aschenraum e unterhalb des Rostes ff abgesaugt.

Fig. 42.



Man erkennt, dass die bei m einströmende kalte Luft auf dem Wege durch a und b in Berührung mit heissen Eisenplatten von ziemlicher Ausdehnung (6 — 7 Quadratfuss) kommt. Sie überträgt deren Wärme in den Trockenschrank, wo demgemäss ein fortwährender Wechsel heisser von oben nach unten strömender Luft stattfindet. Trocknen und Abdampfen geht hierdurch in rascher Weise von Statten, alles Stossen wird, da die Erhitzung, beziehungsweise Dampfbildung, von der Oberfläche erfolgt, vermieden, und die entstehenden Dämpfe ziehen in möglichst vollkommener Weise ab. Der Verfasser fügt bei, dass er einen nach diesem Principe construirten Ofen seit 8 Monaten im Gebrauche habe, und dass er alle daran geknüpften Erwartungen in jeder

Weise rechtfertige. In Betreff einzelner Theile gibt der Verf. noch folgende Erläuterungen. Der flache Rauchgang h zieht sich bei i in ein gewöhnliches rundes Ofenrohr h zusammen, vermittelst dessen der Rauch in den Schornstein gelangt. Um die Wärme besser beizubehalten, ist auf der Deckplatte des Ofens ein Sandbad q angebracht. Wird im Sommer die Zimmerheizung lästig, so umgibt man denselben mit einem Blechmantel und wenig wärmeleitender Füllung. s ist ein Winkelthermometer, das an der ausserhalb des Ofens befestigten Scala die Temperaturen zwischen 80 und 200° anzeigt. u ist eine bewegliche Mittelleiste, an welche die 4 Thüren 1111 anschlagen; für Einsetzung grosser Apparate kann sie leicht herausgenommen werden. Ausser dem Rohre d, welches besser an einer Seitenwand angebracht ist, als gemäss der Zeichnung in der Mitte, hat man an der entgegengesetzten Seitenwand ein kurzes zweites Rohr, zur Verbindung des Schrankes mit dem Feuerraum. Durch Schieber, deren Handgriffe rr in der Zeichnung zu sehen sind, können die Rohre nach Belieben abgesperrt oder geöffnet werden, je nachdem die im Trockenschrank verbrauchte Luft zur Unterhaltung des Feuers dienen oder direct in den Schornstein abgeleitet werden soll. t ist eine Schutzplatte, theils um das Durchbrennen der überliegenden Platte, theils deren ungleichmässige Erhitzung zu verhüten. Zur Heizung dienen Holzkohlen oder Coaks. Herr Rohrbeck (Luhme & Comp.) in Berlin gibt auf Verlangen nähere Auskunft über den Ofen.

Arsenfreie Schwefelsäure und Salzsäure. Bloxam (Pharm. Journ. 2 Ser. III. 606) theilt mit, dass er in Schwefelsäure, welche durch Erhitzen mit Kochsalz oder Salzsäure, durch fractionirte Destillation oder Destillation mit saurem chromsauren Kali oder auch durch 5 Stunden lang fortgesetzte Electrolyse der Säure mittelst eines starken Stromes gereinigt war, mit Hülfe seines früher angegebenen electrolytischen Verfahrens doch immer Spuren von Arsenik auffinden konnte. Nach dem Verdünnen andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure, welche Reinigungsmethode vielen Chemikern, wie auch mir selbst als die beste erscheint, untersuchte der Verfasser nicht. — Ganz arsenfreie Schwefelsäure erhielt er nur durch Zusammenbringen von schwefligsaurem Gas mit reinem Stickoxydgas, Luft und Wasser in Glasapparaten unter Vermeidung aller Kork- und Kautschukverbindungen, aber auch bloss dann, wenn jene Gase bei niedriger Temperatur (die schweflige Säure durch Zersetzen von schwefligsaurem Natron mit Schwefelsäure in der Kälte, — das Stickoxyd durch sehr mässiges Erwärmen von Salpeter mit verdünnter Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul) entwickelt wur-

den. — Durch Zersetzung von Chlorammonium mittelst so bereiteter arsenfreier Schwefelsäure erhielt der Verfasser auch ganz arsenfreie Salzsäure, während er bei Verwendung von Kochsalz stets ein Spuren von Arsen, die demnach im Kochsalz enthalten sein müssten, enthaltendes Präparat erhielt.

Diese Mittheilungen haben meines Erachtens vor der Hand nur einen rein wissenschaftlichen Werth, denn dass man sich auf dem genannten Wege Schwefelsäure und Salzsäure zu wirklichen Untersuchungen nicht wohl darstellen könne, liegt nahe. Es muss daher einstweilen noch eine verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure als für praktische Zwecke genügend arsenfrei gelten, aus denen sich durch andauernde Behandlung mit Schwefelwasserstoff kein Arsen abscheiden lässt.

Gereinigte Stärke als Reagens auf Jod. Béchamp (Bulletin de la Société d'Encouragement, März 1862, S. 187, Dingler's polyt. Journ. 165. 67) empfiehlt zur Darstellung eines gereinigten Stärkemehls, welches nach dem Verfasser zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen geeigneter ist, als das gewöhnliche öfters mit eiweissartigen Substanzen verunreinigte, folgendes Verfahren:

Man kocht möglichst reines Stärkemehl zu Kleister, fügt $^1/_{10}$ des Stärkemehlgewichtes gesättigte Aetzkalilösung zu und kocht unter stetem Umrühren, bis sich der Kleister vollständig verflüssigt hat. Die Flüssigkeit wird alsdann mit ein wenig Wasser verdünnt und mit Essigsäure übersättigt. Aus der sauren Flüssigkeit fällt man das Stärkemehl durch Alkohol. Den voluminösen Niederschlag wäscht man erst mit reinem, dann mit durch Schwefelsäure angesäuertem, zuletzt wieder mit reinem Alkohol von 60 Volumprocenten und trocknet es schliesslich. Der daraus dargestellte dünne Kleister wird durch kleine Jodquantitäten immer rein blau und nicht violett. — Bei Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Jodamylumreaction mittelst des so gereinigten Stärkemehls kam übrigens der Verfasser doch nur zu denselben Resultaten, zu denen auch ich (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 184) gelangt war bei Anwendung sehr reinen (aber ohne Anwendung von Kalilauge und Alkohol bereiteten) Kartoffel-Stärkemehls. Er fand nämlich, dass sich $^1/_{300000}$ Jod noch gut nachweisen lasse. Ich fand die Empfindlichkeitsgrenze für 13° C. bei $^1/_{330000}$ und für 0° bei $^1/_{660000}$ Jodgehalt.

Lackmusextract. A. Vogel (Neues Repert. f. Pharm. 11. 182) empfiehlt zur raschen Darstellung guter Lackmustinktur ein auf folgende Weise bereitetes Lackmusextract. 16 Theile käuflicher Lackmus werden

fein gepulvert mit 120 CC. kalten destillirten Wassers übergossen und unter Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Dieser erste Auszug, welcher das freie Alkali der Lackmuskuchen enthält, wird weggegossen, der Rückstand im Cylinder aber neuerdings mit 120 CC. destillirten Wassers behandelt. Den zweiten Abguss theilt man in 2 gleiche Theile, rührt den einen mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe um, bis die Farbe eben roth erscheint, setzt die andere blaue Hälfte hinzu und verdampft die röthlichblaue, möglichst neutrale Tinktur auf dem Wasserbade. Die amorphe körnige Masse, welche man so erhält, hebt man in wohlverschlossenem Glase auf. Der Extract hält sich Jahre lang und löst sich in Wasser vollkommen klar auf.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Wirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs bei Oxydations- und Reductionsanalysen. E. Lenssen und J. Löwenthal (Journ. f. prakt. Chem. 86. 193) haben die Frage, unter welchen Umständen im Wasser gelöster Sauerstoff bei Oxydations- und Reductionsanalysen oxydirend mitwirkt, in einer «zur Katalyse des Sauerstoffs» überschriebenen Abhandlung einer eingehenden und systematischen Prüfung unterworfen. Die wesentlichsten Resultate derselben theile ich nachstehend mit:

1. Alle Oxydationen, wie sie bei Oxydationsanalysen vorkommen, zerfallen

a) in solche, wobei der freie Sauerstoff absolut unthätig ist (z. B. Oxydation des Eisenoxyduls durch Uebermangansäure), —

b) in solche, bei denen der freie Sauerstoff mit einem Schlage und in seiner ganzen Masse [1]) derartig activ wird, dass man gezwungen ist, eine Metamorphose desselben im Sinne des Schönbein'schen Ozons oder Antozons anzunehmen (Katalyse des Sauerstoffs). Setzt

---

[1]) Der Ausdruck in seiner ganzen Masse, welchen die Verfasser gebrauchen, ist zu weitgehend, da, wie sich aus dem Folgenden ergibt, je nach Umständen bald mehr bald weniger des im Ganzen vorhandenen indifferenten Sauerstoffs activ wird. R. F.

man z. B. zu 1 Liter mit Salzsäure angesäuertem Wasser einige Tropfen verdünnter Chromsäure und fügt eine bedeutende Menge schwefliger Säure in wässriger Lösung zu, so entsteht sogleich eine dem im Wasser absorbirten Sauerstoff entsprechende Menge Schwefelsäure.

2. Die Oxydation des Zinnoxyduls durch Chromsäure bietet ein einfaches Beispiel der Katalyse des Sauerstoffs und gleichzeitig einen Beleg, in welcher Art die Verfasser ihre Resultate erhielten. Ich theile daher die darauf bezügliche Versuchsreihe mit. Zu je 1 Liter Wasser wurde eine gemessene Menge einer Lösung von saurem chromsauren Kali gebracht, dann Zinnchlorür so lange zugefügt, bis die Flüssigkeit durch eine Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid schwach gebläut wurde.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	1000 CC.	1000 CC.	1000 CC.	1000 CC.
Lösung von saurem chromsauren Kali	0,1 „	0,2 „	0,5 „	1,0 „
Salzsäure . . .	10,0 „	10,0 „	10,0 „	10,0 „
Zinnchlorürlösung .	5,0 „	8,0 „	11,0 „	14,0 „
Der Chromsäure entspricht Zinnlösung	0,2 „	0,4 „	1,0 „	2,0 „
Dem im Wasser enthaltenen O entspricht Zinnlösung	4,8 „	7,6 „	10,0 „	11,9 „

Hiernach wird der absorbirte Sauerstoff bei der gedachten Oxydation bedeutend katalysirt, und ist die Menge der Chromsäure hierbei von grossem Einfluss.

3. Oxydirt man Zinnchlorür mit Chromsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff, so werden die Verhältnisse schon complicirter, und die Art der Wirkung wird bedingt durch die Menge des Jodwasserstoffs.

a) Ist die Menge des Jodwasserstoffs sehr bedeutend, so zerfällt dadurch die Chromsäure bei längerer Einwirkung ganz; es findet daher eine directe Titrirung des Zinnoxyduls mit Jod statt. Der absorbirte Sauerstoff wird hierbei nicht activ, sondern wirkt nur im gewöhnlichen Sinne oxydirend (und zwar, wie eine besondere Versuchsreihe lehrte, stark, wenn Zinnchlorür bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mit Jod gemessen wird, dagegen nicht, wenn Jod bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mit Zinnchlorür gemessen wird).

b) Ist die Menge des Jodwasserstoffs klein, so kann eine gewisse Menge Chromsäure neben ihr bestehen. In dem Falle wird das Zinnchlorür jedenfalls auch durch Chromsäure direct oxydirt, und sofort wird hierdurch der im Wasser absorbirte Sauerstoff activ.

4. Bei weiterem Nachforschen, welche sonstigen Umstände bei der in 3 besprochenen Oxydation auf das Activwerden des Sauerstoffs einwirken, ergab sich

a) Mit steigender Chromsäure steigt der active Sauertoff.

b) Mit Erhöhung der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs steigt die Menge des activen Sauerstoffs.

c) Kleine Mengen Jodwasserstoff vermindern den activen Sauerstoff.

d) Je mehr Zinnchlorür, um so mehr activer Sauertoff entsteht verhältnissmässig.

5. Wenn Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure mit übermangansaurem Kali oxydirt wird, so wird der im Wasser gelöste Sauerstoff activ. Wenig Jodwasserstoff hemmt, viel führt, indem die Uebermangansäure völlig zerlegt wird, die Combination J : SnCl herbei, vergl. 3. a.

6. Wenn Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure mit chloriger Säure oder Unterchlorsäure oxydirt wird, findet Activwerden des Sauerstoffs statt, es mag Jodwasserstoff zugegen sein oder nicht.

7. Bei der Oxydation von Zinnchlorür durch Wasserstoffhyperoxyd wird der Sauerstoff activ. Anwesenheit von Jodwasserstoff verhindert diess aber total.

8. Die kleinste Menge Ozon, auf Zinnchlorür wirkend, veranlasst ein Activwerden des Sauerstoffs.

9. Bei Oxydation des Zinnchlorürs durch Eisenchlorid, Brom, Chlor, unterchlorige Säure oder Kupferchlorid, sowie bei Oxydation des Eisenchlorürs durch chlorige Säure, und des Kupferchlorürs durch Uebermangansäure findet nicht das geringste Activwerden des Sauerstoffs statt.

10. Oxydirt man schweflige Säure durch Jod in saurer Lösung, so findet kein Activwerden des Sauerstoffs statt, während diess sogleich eintritt, wenn man doppelt-kohlensaures Natron zusetzt.

11. Bei Oxydation der schwefligen Säure durch Chromsäure wird der Sauerstoff stark activ, auch dann wenn viel Jodwasserstoffsäure zugesetzt wird, weil bei Anwesenheit von schwefliger Säure die Chromsäure den Jodwasserstoff nicht mehr zersetzt. Flüssigkeiten, die viel Jodwasserstoff enthalten und nur eine kleine Menge schweflige Säure, können durch Chromsäure tief gelb gefärbt werden, ohne dass Jod ausgeschieden wird. Erst nach längerem Stehen beginnt die Zerlegung. — Zersetzt man Chromsäure erst völlig durch starke Jodwasserstoffsäure, so kann mittelst

schwefliger Säure die Beziehung zwischen jener und dieser festgestellt werden.

12. Bei Oxydation der schwefligen Säure durch Uebermangansäure wird der Sauerstoff activ, aber nicht wenn Jodwasserstoffsäure zugegen ist.

13. Bei Oxydation der schwefligen Säure durch chlorige Säure oder Unterchlorsäure findet kein Activwerden des Sauerstoffs statt, die Säuren zersetzen sich aber nicht völlig oder wenigstens nur langsam.

14. Bei Oxydation der schwefligen Säure durch Wasserstoffhyperoxyd, Ozon, Brom, Chlor und unterchlorige Säure findet eine Katalyse des Sauerstoffs nicht statt.

15. Bei Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Oxydationsmittel wird nie Sauerstoff activ.

16. Oxydirt man Zinnchlorür oder schweflige Säure durch eine Auflösung von Bleihyperoxyd [1]), so findet keine Katalyse des Sauerstoffs statt.

17. Folgende Zusammenstellung gibt das Wesentlichste des Mitgetheilten in kurzer Uebersicht:

Der indifferente Sauerstoff wird bei der Oxydation

		des Zinnchlorürs	der schwefligen Säure
mittelst	Chromsäure	activ	activ
„	Chamäleons	activ	activ
„	chloriger Säure	activ	nicht activ
„	Unterchlorsäure	activ	nicht activ
„	Wasserstoffhyperoxyds	activ	nicht activ
„	Ozons	activ	nicht activ

18. Betrachtet man die erwähnten Erscheinungen mit Rücksicht auf diejenigen Erfahrungen, welche Lenssen früher (Journ. f. prakt. Chem. 78. 193) mitgetheilt hat, so fällt es nach den Verfassern auf, dass das Activwerden des Sauerstoffs dann statt findet, wenn ein alkalipathisches Reductionsagens in saurer Flüssigkeit gemessen wird, also wenn nach Lenssen's Bezeichnung eine anormale Oxydation vor sich geht. Hiermit stimmt die Beobachtung Kessler's überein (Poggend. Annal. 113. 142), welcher den activen Sauerstoff auffand, als er ein acidipathisches Oxydationsagens in alkalischer Lösung anwandte (Oxydation der arsenigen Säure durch alkalische Chromsäurelösung). Die Verfasser wagen es übrigens nicht, ein Urtheil darüber abzugeben, ob

[1]) Durch Digeriren von starker Essigsäure mit Mennige, oder Schütteln von gesättigter Kochsalzlösung mit wenig Salzsäure und Bleihyperoxyd bereitet.

die anormale Oxydation im Zusammenhange steht mit der Erscheinung des activen Sauerstoffs.

Fällung des Kalis und Natrons als Kieselfluormetalle. Nachdem Arendt nachgewiesen hatte, dass die Ausfällung des Kalis und Natrons durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus schwach salzsaurer alkoholischer Lösung auch dann gelinge, wenn Phosphorsäure zugegen ist, beschäftigte sich zunächst W. Knop (Chem. Centralbl. 1861. 583) damit ein Reagens aufzufinden, welches zu diesem Zwecke geeigneter wäre als wässrige Kieselfluorwasserstoffsäure. Er versuchte zuerst eine Auflösung von Fluorkiesel in Alkohol, dann empfahl er in Gemeinschaft mit W. Wolf (Chem. Centralbl. 1861. 897) eine concentrirte Lösung von kieselflusssaurem Kupferoxyd. In einer neuen Abhandlung (Chem. Centralblatt, 1862. 401) wird nun von Knop und Wolf dem kieselflusssauren Anilin der Vorzug gegeben. Um es darzustellen mischt man das mit dem doppelten Volum Alkohol von 80—90° verdünnte Anilin mit dem gleichen Volum vollkommen gesättigten Fluorkieselalkohols. Die Mischung erhitzt sich stark und erstarrt unter der Hand zu einer festen Masse. Man breitet dieselbe in der Schale aus, lässt sie an der Luft vollkommen austrocknen und hebt den zerriebenen aus kieselflusssaurem Anilin und ausgeschiedener Kieselsäure bestehenden Rückstand zum Gebrauche auf. Mit Wasser behandelt löst sich jenes, während diese in einem dichten, leicht abfiltrirbaren Zustande zurückbleibt. Will man die Lösung farblos haben, so extrahirt man das besprochene Gemenge erst mit Aether, welcher den aus dem rohen Anilin stammenden Farbstoff löst, bevor man es mit Wasser behandelt. Lässt man die wässrige Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man das kieselflusssaure Anilin in grossen perlglänzenden fettigen Schuppen.

Bei Alkalibestimmungen rathen die Verfasser in den Fällen, in welchen so viel Ammonsalze in Lösung sind, dass sie sich beim Eindunsten auf 25 CC. ausscheiden, diese erst durch Eintrocknen und Glühen zu entfernen. Sind weniger vorhanden, so fällt man das Kali und Natron ohne Weiteres aus der mit Salzsäure sauer gemachten und mit absolutem Alkohol versetzten Lösung. Phosphorsäure und alle anderen Mineralsäuren können dabei mit den Alkalien verbunden sein und brauchen vor der Ausfällung des Alkalis nicht erst abgeschieden zu werden.

Trennung des Rubidiums von Kalium und Cäsium. In seiner Arbeit «Beitrag zur Kenntniss der Rubidiumverbindungen» macht J. Piccard (Journ. f. prakt. Chem. 86. 449) bei Beschreibung der Darstellung

des reinen Chlorrubidiums und kohlensauren Rubidiumoxyds auf folgende in analytischer Beziehung wichtige Punkte aufmerksam.

1. Um aus einem viel Chlorkalium und relativ wenig Chlorrubidium enthaltenden Salzgemenge durch Fällung mit Platinchlorid, Ausziehen des Niederschlages mit siedendem Wasser etc. zunächst ein ziemlich reines Chlorrubidium zu erhalten, ist es durchaus nothwendig, dass der Niederschlag sich im Zustande der grössten Vertheilung befinde. Man fälle daher die kalte concentrirte Lösung der Chlormetalle mit Platinchlorid. Der entstehende gelbe Niederschlag setzt sich zwar anfangs langsam, nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser aber rasch und vollständig ab.

2. Das Auskochen des aus Kaliumplatinchlorid und Rubidiumplatinchlorid bestehenden Niederschlages muss jedes Mal gewissenhaft 10 bis 12 Minuten lang fortgesetzt werden. So lange die Flüssigkeit sich noch braunroth färbt, wendet man auf 1 Vol. Niederschlag 3—4 Vol. Wasser an, sobald die Flüssigkeit sich nur gelb färbt, vermindert man die Menge des Wassers. Im Ganzen sind wie bekannt 20—25 Auskochungen nöthig.

3. Die Reduction des getrockneten Platindoppelsalzes durch Wasserstoff muss bei einer möglichst niedrigen und gleichmässigen Temperatur vorgenommen werden, sonst umhüllt das zusammenbackende Chlorrubidium das Rubidiumplatinchlorid und hindert dessen Reduction.

4. Beim weiteren Reinigen des noch etwas Chlorkalium enthaltenden Chlorrubidiums durch wiederholtes Fällen mit Platinchlorid ist es am besten, das Salz in seinem 20fachen Gewicht Wasser aufzulösen, die nöthige Menge Platinchlorid bis zum nämlichen Volumen zu verdünnen und die beiden Flüssigkeiten kochend mit einander zu vermischen. Der Niederschlag fängt in den ersten Secunden an sich zu bilden und vermehrt sich rasch. Man lässt auf 40—50° C. erkalten (bei welcher Temperatur der Löslichkeitsunterschied für das Kalium- und Rubidiumplatinchlorid am grössten ist) und decantirt die klare rothbraune Flüssigkeit, während der Niederschlag als schwerer Absatz auf dem Boden des Gefässes zurückbleibt. Man rührt denselben abermals mit etwas lauem Wasser um und decantirt noch 5—6 Mal ohne Filter. Nach 3 solchen Fällungen erhält man ein Chlorrubidium, welches, spectralanalytisch geprüft, keine Kaliumlinien mehr zeigt.

5. Die Reinigung des Chlorrubidiums von Chlorcäsium gelingt am besten, wenn man die Salze in schwefelsaure, darauf in kohlensaure verwandelt, das zerfliessliche Salz in einer geräumigen Silberschale scharf austrocknet, einige Minuten lang mit einem Pistill in derselben Schale mit dem dreifachen Volum warmen absoluten Alkohols reibt und decan-

tirt. Nach zehn solchen Extractionen hat die Masse so viel Feuchtigkeit angezogen, dass sie sich nur schwer mit Alkohol vermischen lässt; man löst sie daher in Wasser auf, trocknet wieder ein und zieht dann noch 10 Mal mit absolutem Alkohol aus.

Versuche kohlensaures Rubidiumoxyd aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol niederzuschlagen, oder aus einer alkoholischen Lösung von Rubidiumoxydhydrat durch einen Strom von Kohlensäure zu fällen, führten nicht zum Ziel. Im ersten Falle schied sich eine ölige Flüssigkeit, im andern ein aus kohlensaurem und äthylkohlensaurem Rubidiumoxyd bestehender Niederschlag aus.

Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in einigen Salzlösungen. Dass schwefelsaurer Strontian in der Lösung des Kochsalzes und anderer Chlormetalle viel löslicher ist, als in Wasser ist eine bekannte Thatsache. Ueber den Grad der Löslichkeit bei verschiedener Concentration der Salzlösungen aber lagen bisher keine Untersuchungsresultate vor. Die von A. Virck (dessen Inauguraldissertation, Rostock 1862, Chem. Centralbl. 1862. 402) angestellten Versuche belehren darüber. Danach lösen

100	Th.	NaCl-lösung,	enthaltend	22,17	Proc.	0,1811	SrO,	SO_3
100	„	„	„	15,54	„	0,2186	„	„
100	„	„	„	8,44	„	0,1653	„	„
100	„	KCl	„	18,08	„	0,2513	„	„
100	„	„	„	12,54	„	0,1933	„	„
100	„	„	„	8,22	„	0,1925	„	„
100	„	MgCl	„	13,63	„	0,2419	„	„
100	„	„	„	4,03	„	0,2057	„	„
100	„	„	„	1,59	„	0,1986	„	„
100	„	CaCl	„	33,70	„	0,1706	„	„
100	„	„	„	16,51	„	0,1853	„	„
100	„	„	„	8,67	„	0,1756	„	„

Damit man leichter beurtheilen kann, wieviel des schwefelsauren Strontians durch Mitwirkung der Salze gelöst wurde, füge ich hinzu, dass nach meinen früheren Bestimmungen 100 Wasser von gewöhnlicher Temperatur 0,0145 SrO, SO_3 lösen.

Für unseren Zweck genügt es darauf aufmerksam zu machen, dass bei KCl und MgCl das Lösungsvermögen mit der Concentration steigt, während bei NaCl und CaCl das Lösungsvermögen sich bei einer mittleren Concentration am grössten erweist, so zwar, dass es bei grösserer

Concentration wie bei grösserer Verdünnung abnimmt. — Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass der schwefelsaure Strontian aus seiner durch Na Cl vermittelten Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Dass sich die anderen genannten Lösungen ähnlich verhalten, ist in hohem Grade wahrscheinlich.

Nachweisung und Bestimmung des Baryts und Strontians in Kalksteinen. Engelbach empfiehlt das folgende Verfahren, um Baryt und Strontian neben grösseren Kalkmengen aufzufinden, nachdem er zuvor darauf aufmerksam gemacht, dass eine Lösung von 1000 Th. Chlorcalcium und 1 Th. Chlorbaryum zur Trockne verdampft einen Rückstand liefert, der bei unmittelbarer spectralanalytischer Prüfung keine Andeutung eines Barytspectrums gibt.

Man verwandelt die alkalischen Erden durch Fällen ihrer Lösung mit kohlensaurem Ammon und Ammon in kohlensaure Salze, soferne sie nicht bereits als solche zur Untersuchung vorliegen. Man glüht alsdann etwa 2 Grm. der fein zertheilten kohlensauren Verbindungen im Platintiegel einige Minuten stark über dem Gasgebläse (wobei kohlensaurer Baryt und Strontian weit leichter kaustisch werden, als diess bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk geschehen würde) kocht das Glühproduct mit wenig destillirtem Wasser aus, trennt die Flüssigkeit rasch durch ein Sternfilter und dampft entweder unter Salzsäurezusatz zur Trockne, oder man fällt, was bei reichlichem Alkaligehalte vorzuziehen ist, zuerst mit Ammon und kohlensaurem Ammon, um den gewaschenen Niederschlag wie andernfalls die Chlormetalle spectralanalytisch zu prüfen.

Als der Verfasser die oben angeführte Mischung von 1000 Ca Cl und 1 Ba Cl so behandelte, wurde das deutlichste Barytspectrum erhalten, und ein noch intensiveres Strontianspectrum erhielt er bei einem analogen Versuch, wobei zu 1000 Th. Chlorcalcium 1 Th. Chlorstrontium gesetzt wurde. Die auf angegebene Weise zu erreichende Extraction des Baryts und Strontians ist nach dem Verfasser eine vollständige, es lässt sich diess leicht durch Wiederholung des Versuchs mit dem ausgelaugten Rückstande nachweisen.

Mit Hülfe dieser Untersuchungsmethode fand Engelbach in 12 geprüften Kalksteinen der verschiedenen Formationen deutlich Strontian, mehr in den Kalksteinen der jüngeren, weniger in denen der älteren Formationen; Baryt fand er am deutlichsten im Kalkspath aus Zechstein von Büdingen, doch scheinen höchst geringe Spuren auch in den andern nicht zu fehlen. — Soll das angeführte Verfahren der Extraction des Baryts und Strontians bei quantitativen Analysen Anwendung finden, so

muss man den Aetzkalk, nachdem er mit Wasser in dünne Kalkmilch verwandelt worden, durch Decantiren bei Luftabschluss vollständig erschöpfen. Sämmtliche Auszüge verdampft man sodann unter Zusatz von Ammon und kohlensaurem Ammon auf ein kleines Volumen und trennt im Niederschlage die alkalischen Erden, während etwaige Alkalien in der Lösung bleiben.

Fällung der Magnesia durch kohlensaures Ammon. Edward Divers (Journ. of the Chemical Society 61. 196) war nicht ganz genau unterrichtet, als er sich der Meinung hingab, die von ihm gefundene Thatsache, dass kohlensaures Ammon die Magnesia aus ihren Salzlösungen fast vollständig fälle, sei früher nicht bekannt gewesen, wenn gleich zugestanden werden muss, dass darüber vielfach irrige Ansichten verbreitet waren. Schaffgotsch (Poggend. Annal. 104. 482, — Chem. Centralbl. 1858. 748, — Jahresbericht von Liebig und Kopp 1858. 606) hat auf dieses Verhalten bereits eine Methode zur quantitativen Scheidung der Magnesia von Kali und Natron gegründet und dabei gezeigt, dass ein Theil des Niederschlages von kohlensaurer Ammonmagnesia ($MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4$ aq.) zur Lösung 60000 Theile einer Flüssigkeit bedürfe, welche kohlensaures Ammon und auf 1 Aeq. desselben mindestens 1 Aeq. Ammon enthalte. Auch H. Weber (Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 8. 161, — Liebig und Kopp's Jahresber. 1858. 606) beschreibt dieselbe Methode der Magnesiafällung. Diese Mittheilungen hatten mich veranlasst, bei Bearbeitung der 11ten Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse die Einwirkung unter verschiedenen Umständen zu prüfen, und es finden sich daher auch in dieser vollkommen richtige Angaben in Betreff der genannten Reaction.

Nichtsdestoweniger sind die Untersuchungen von Divers von mannigfachem Interesse, da sie die Umstände, unter denen die Fällung vollkommener oder weniger vollkommen erfolgt, sowie die Löslichkeitsverhältnisse der kohlensauren Ammonmagnesia specieller als diess früher geschehen, in Betracht ziehen. Ich theile daher die wesentlichsten Resultate, welche er erhielt, nachstehend mit.

1. Mischt man eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia in 10 Th. Wasser mit einer Lösung von käuflichem kohlensauren Ammon, welche mit Ammon in der Art versetzt worden ist, dass sie 1 Th. neutrales kohlensaures Ammon auf 6 Th. Wasser enthält, so scheidet sich einfach kohlensaure Magnesia aus, soferne nicht auf 1 Aeq. MgO, SO_3 4 Aeq. NH_4O, CO_2 zugesetzt worden wird. Im letzteren Falle bildete sich nach wenigen Minuten ein halbdurchsichtiger Niederschlag, welcher sich rasch ver-

mehrt. Am nächsten Tage bleibt die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit, mit phosphorsaurem Natron versetzt, anfangs klar, erst allmählich bildet sich ein geringer Niederschlag.

2. Mischt man die in 1 genannten Lösungen in dem Verhältnisse, dass auf 1 Aeq. MgO, SO_3 2 Aeq. NH_4O, CO_2 kommen, nachdem man zuvor zu einer der Lösungen Salmiaklösung (1 : 8) gesetzt hat, so findet man, dass annähernd 1 Aeq. NH_4Cl erforderlich ist, um der Fällung von kohlensaurer Magnesia ganz vorzubeugen. Nach etwa einer Viertelstunde beginnt die Fällung von kohlensaurer Ammon-Magnesia. Der Niederschlag bildet sich jedoch, verglichen mit dem in 1 besprochenen Falle, langsamer und ist durchscheinender. Auch ist die Fällung weniger vollständig, so zwar, dass nach 24stündigem Stehen die abgegossene Flüssigkeit, mit phosphorsaurem Natron versetzt, sofort einen deutlichen Niederschlag gibt. Bei Zusatz von 4 Aeq. NH_4Cl bleibt sich das Resultat gleich.

3. Vermische man die besprochenen Lösungen in der Art, das auf 1 Aeq. MgO, SO_3, 4 Aeq. NH_4O, CO_2 und 1 Aeq. NH_4Cl kamen, so schlug sich in ähnlicher Weise wie in 1 das Doppelsalz nieder. Die Fällung schien noch vollständiger zu sein; nach 24 Stunden bewirkte phosphorsaures Natron in der Lösung nur eine Spur von Niederschlag.

4. Mischt man Lösungen von 1 Aeq. MgO, SO_3 und 1 Aeq. NH_4Cl und fügt eine zur Bildung von kohlensaurer Ammon-Magnesia ungenügende Menge kohlensauren Ammons zu, so entsteht erst am nächsten Tage oder noch später ein Niederschlag. Auch wenn der Zusatz des kohlensauren Ammons gering ist, so dass die Lösung nur eben etwas ammoniakalisch riecht, bildet sich ein solcher, vorausgesetzt, dass man durch Verschliessen des Gefässes der Verflüchtigung des kohlensauren Ammons vorgebeugt hat.

5. Mischt man die Lösungen so, dass auf 1 Aeq. MgO, SO_3 2 Aeq. NH_4Cl und 4 Aeq. NH_4O, CO_2 kommen und verdünnt Theile der Lösung, ehe sich ein Niederschlag gebildet hat, so dass auf 1 Th. 1000, 2000, 3000, 4000 und 5000 Th. Wasser kommen, so entstehen auch bei tagelangem Stehen keine Niederschläge. Setzt man aber mehr kohlensaures Ammon zu, so entstehen solche in 1—4 Tagen und zwar ist die raschere Ausscheidung weniger abhängig von dem Verhältnisse der Magnesia zum Wasser, als von dem die Fällung begünstigenden Ueberschusse des kohlensauren Ammons.

6. Behandelt man den Niederschlag von kohlensaurer Ammon-Magnesia auf dem Filter mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche das fragliche Doppelsalz neben kohlensaurem Ammon enthält, während

kohlensaure Magnesia zurückbleibt. Trägt man aber in grössere Wassermengen unter Umrühren fein gepulvertes Doppelsalz nach und nach ein, so lösen sich erhebliche Mengen. Sobald man aber einen Ueberschuss des Salzes einträgt, so wird er in sich lösendes kohlensaures Ammon und in sich ausscheidende kohlensaure Magnesia zersetzt. Filtrirt man aber die eben gesättigte Lösung rasch ab, so erhält man eine grössere Menge klaren Filtrates, welches sich erst nach einigem Stehen durch Ausscheidung von Magnesia trübt. 1 Theil des Doppelsalzes liess sich unter den angegebenen Umständen in 71,15 Th. Wasser lösen. Ammon fällt die Lösung sofort.

7. Salmiaksolution löst die kohlensaure Ammon-Magnesia etwas. In der Lösung bringt phosphorsaures Natron sogleich und kohlensaures Ammon nach einigen Minuten einen geringen Niederschlag hervor.

8. In einer Lösung von kohlensaurem Ammon löst sich der Niederschlag nur wenig, so dass die Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron erst nach einigen Minuten einen geringen Niederschlag gab. Kohlensaures Ammon scheint übrigens das Doppelsalz in geringem Grade zu zersetzen, woher es kommen mag, dass die Flüssigkeit, nachdem sich das Salzpulver abgesetzt hat, noch etwas milchig getrübt erscheint, eine Erscheinung, die bei Anwendung von Salmiaklösung nicht eintritt.

9. In einer Mutterlauge, aus welcher sich kohlensaure Ammon-Magnesia ausgeschieden hatte, und welche einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammon, ferner Chlorammonium und schwefelsaures Ammon in reichlicher Menge enthielt, fand der Verfasser 1 Theil Magnesia in 4660 Theilen Flüssigkeit.

Wie aus 5 und deutlicher noch aus den oben angeführten Versuchen von Schaffgotsch hervorgeht, ist die Löslichkeit weit geringer, wenn kohlensaures Ammon und namentlich Aetzammon in genügendem Ueberschuss zugesetzt wird.

Thallium, ein neues Metall. Bekanntlich wurde W. Crookes (Philosoph. Magazine [4] 21. 301, — Chem. News III. 194) bei spectralanalytischer Prüfung von Selenrückständen zuerst auf eine grüne Linie aufmerksam, welche keinem von den früher bekannten Elementen angehören konnte. Er schloss auf ein neues Element, fand bei weiteren Nachforschungen seinen Schluss bestätigt (Chem. News V. 349 u. 350) und gab demselben den Namen Thallium (mit dem Zeichen Tl) von θαλλὸς oder thallus, mit welchen Worten die Färbung jüngerer kräftiger Vegetation bezeichnet wird. Mittlerweile hat sowohl Crookes (Chem. News VI. 1, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 203) als auch

A. Lamy (Compt. rend. 54. 1255, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 215, — Journ. f. prakt. Chem. 86. 250), welcher — ohne von der Entdeckung Crookes' zu wissen — bei Untersuchung von bei Kiesverbrennung erhaltenem Schwefelschlamm dieselbe grüne Linie fand, die Erforschung des neuen Elementes fortgesetzt, und was ich nachstehend mittheile, ist eine Zusammenfassung des Wichtigsten aus den genannten Abhandlungen. Cr. bedeutet Crookes, L. bedeutet Lamy.

Vorkommen. In ziemlich vielen kupferhaltigen Kiesen und dem daraus erhaltenen Rohschwefel (Cr.), in manchen Schwefelkiesen (z. B. von Theux, Namur, Philippeville, Nantes, Bolivia) und angehäuft in dem Schlamme der Bleikammern, deren Rostöfen mit solchen Kiesen beschickt werden (L.)

Darstellung. Thalliumhaltige Kiese oder thalliumhaltiger Schwefel werden mit starker Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure zersetzt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat dampft man zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure ein, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Der Rückstand darf nicht trocken, ja nicht einmal teigig werden. Man fügt Wasser zu, erwärmt, filtrirt, verdünnt stark, fügt kohlensaures Natron zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann Cyankaliumlösung (welche frei von Schwefelkalium sein muss) im Ueberschuss. Man erhitzt eine Zeit lang, filtrirt und fällt aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff das Thallium. (War Blei und Wismuth vorhanden, so gingen diese schon nicht in die Cyankaliumlösung über, während Kupfer, Antimon, Zinn und Arsen aus dieser durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden). Den Schwefelthallium enthaltenden Niederschlag befreit man durch warme verdünnte Schwefelsäure von etwa anwesendem Schwefelcadmium, dann zieht man mit kochender mässig verdünnter Salpetersäure aus, wobei etwa vorhandenes Schwefelquecksilber zurückbleibt. Die salpetersaure Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit heisser, verdünnter Schwefelsäure auf und fällt aus dieser das Thallium mittelst Zinks oder des galvanischen Stroms. Durch Schmelzen im Wasserstoffstrom erhält man es cohärent. Wenn des Metall noch nicht rein sein sollte, wiederholt man die angegebenen Operationen noch einmal. Versuche, das Metall durch Reduction des Oxyds im Wasserstoffstrom herzustellen, waren noch nicht sehr erfolgreich, weil sich das Oxyd zu leicht verflüchtigt (Cr.).

L. schied nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren erst das schwer lösliche Chlorthallium ab, und aus diesem das Metall und die sonstigen Verbindungen desselben. Auch er fällt mittelst des galvanischen Stroms oder durch Zink und fügt hinzu, dass man das Metall

auch durch Reduction (wohl des Oxyds oder salpetersauren Salzes) mit Kohle in höherer Temperatur oder durch Zersetzung des Chlorthalliums mit Natrium oder Kalium erhalten könne.

Eigenschaften des metallischen Thalliums. Bleiähnliches Metall, weiss in's Bläulichgraue, auf frischer Schnittfläche lebhaft glänzend, Glanz durch oberflächliche Oxydation ziemlich rasch verschwindend, weich, hämmerbar, mit dem Nagel ritzbar, mit dem Messer schneidbar, auf Papier abfärbend, leicht schmelzbar, in Rothglühhitze flüchtig (Cr. L.). Spec. Gewicht etwa = 12 (Cr.), = 11,9 (L.) Schmelzpunkt unter Rothglühhitze (Cr.), bei 290° C. (L.) Draht von geringem Zusammenhang, mehrere Metallstücke lassen sich zwar zusammenschmelzen, doch findet dabei durch Oxydation Verlust statt (Cr.). Zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren, beim Biegen knisternd wie Zinn. Reines Wasser nicht zersetzend, auch nicht beim Erhitzen, wohl aber bei Säurezusatz (L.).

Oxyde des Thalliums. Nach Cr. existiren 2, vielleicht auch 3 Oxydationsstufen. Zweifelhaft äussert er sich über ein Suboxyd (siehe unten Fällung durch Zink), mit Bestimmtheit über ein basisches Oxyd (Thalliumoxyd) und eine an Sauerstoff reichere Säure (Thalliumsäure). Die Eigenschaften des reinen Oxyds beschreibt Cr. nicht näher; die durch Abdampfen der salpetersauren Lösung und längeres Erhitzen des Rückstandes auf 100° zu erhaltende Thalliumsäure ist in Wasser löslich, lässt sich aus der Lösung in luftbeständigen Krystallen erhalten, welche sauer reagiren. Die Thalliumsäure bildet sich auch bei Einwirkung von Uebermangansäure auf gelöste Thalliumoxydsalze. — L. spricht nur von einem in Wasser löslichen Oxyd, dessen Lösung deutlich alkalisch reagirt und der Kalilauge ähnlich schmeckt und riecht. Thalliumsalzlösungen werden durch Kali, Natron und Ammon nicht gefällt.

Schwefelsaures Thalliumoxyd. Schwefelsäure löst das Thallium; auch durch Eindampfen einer salzsauren oder salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure wird schwefelsaures Thalliumoxyd erhalten. Dasselbe ist in Wasser löslich (Cr. L.), weiss, leicht krystallisirbar (L.).

Salpetersaures Thalliumoxyd. Salpetersäure oxydirt und löst Thallium leicht. Die Lösung liefert beim Eindampfen weisse Krystalle von salpetersaurem Thalliumoxyd (Cr. L.). Die Krystalle sind zerfliesslich. Sie werden auf Zusatz von Wasser zersetzt unter Ausscheidung eines weissen oder blassgelben Niederschlages, wahrscheinlich eines basischen Salzes. Die darüber stehende saure Flüssigkeit enthält Nitrat gelöst (Cr.).

Kohlensaures Thalliumoxyd scheidet sich bei Zusatz eines kohlensauren Alkalis zu der sauren Lösung des Chlorids aus. Mässig löslich in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammon, leicht löslich in Cyankalium (charakteristischer Unterschied von Blei und Wismuth). (Cr.)

Phosphorsaures Thalliumoxyd bildet einen weissen flockigen Niederschlag, in Essigsäure wenig, in Mineralsäuren leicht löslich (Cr.).

Chromsaures Thalliumoxyd ist ein blassgelber Niederschlag, in Säuren löslich, durch Ammon wieder ausgefällt (Cr.).

Chlorthallium. Chlorgas wirkt auf Thallium in der Kälte langsam, bei mässiger Hitze (200° C. L.) energisch ein (Cr. L.). Das Chlorid setzt sich im kälteren Theil der Röhre in Form eines blassgelben krystallinischen Pulvers ab, das theilweise zu einer krystallinischen Masse schmilzt. In Wasser löst sich dieses Product nur theilweise, unter Hinterlassung eines weissen unlöslichen Rückstandes. Auf Zusatz verdünnter Säure zu der trüben Flüssigkeit klärt sich dieselbe. Beim Abdampfen dieser Lösung erhält man weisse Krystalle. Dampft man Nitrat mit Salzsäure zur Syrupdicke ein und fügt Wasser zu, so scheidet sich weisses, in Wasser fast unlösliches, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht lösliches Chlorthallium aus (Cr.).

L. spricht nicht ausdrücklich von der Flüchtigkeit des bei Einwirkung von Chlor auf Thallium entstehenden Chlorids. Er beschreibt es als eine gelbe, zur blasseren Masse erstarrende Flüssigkeit. Das aus wässriger Lösung sich ausscheidende Chlorthallium bildet prächtige, anscheinend rhomboëdrische Blättchen. Chlorwasserstoffsäure und Chlormetalle fällen nach L. die Lösungen des Nitrats oder Sulfats weiss. Der Niederschlag gleicht dem Chlorsilber, ist aber in Ammon wenig löslich, am Licht unveränderlich.

Jodthallium fällt bei vorsichtigem Zusatz von Jodkalium zu Thalliumlösungen als gelblich-rothes Pulver nieder. Es löst sich in einem Ueberschuss von Jodkalium leicht zur farblosen Flüssigkeit (Cr.).

Cyanthallium fällt bei vorsichtigem Zusatz von Cyankalium zu Thalliumlösung als weisses oder hellbraunes Pulver nieder. Es löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium (Cr.).

Ferrocyanthallium ist weiss, in Wasser unlöslich (Cr.).

Schwefelthallium. Nach L. wird weder eine saure noch auch eine neutrale Thalliumlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach Cr. dagegen bewirkt dieser aus sauren Lösungen eine theilweise Ausfällung. Das niederfallende röthlich-braune Pulver scheint eine Verbinduug von Chlorthallium mit Schwefelthallium zu sein. Alkalische Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium vollständig gefällt.

Der voluminöse Niederschlag ist in alkalischen Schwefelmetallen unlöslich, er setzt sich leicht ab (Cr. L.). Ist die Thalliummenge nicht sehr gross, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs nur dunkel; die Färbung wird bald intensiver, namentlich bei mässigem Erwärmen, bis sich das Schwefelthallium in Form eines tief braunen, nach L. schwarzen, schweren Niederschlages ausscheidet, der grosse Neigung zeigt, sich am Boden des Gefässes zu Klumpen zu vereinigen (charakteristisch). Das Schwefelthallium ist auch in Ammon und Cyankalium unlöslich (für die Trennung des Thalliums von anderen Metallen wichtig), es löst sich in Salzsäure oder Schwefelsäure nur schwierig, aber leicht in Salpetersäure. Trocken ist das Schwefelthallium ein braunes fast schwarzes Pulver, beim Erhitzen schmelzend und sich verflüchtigend. Obgleich weder so schmelzbar noch so flüchtig wie Schwefel, lässt es sich von diesem durch Sublimation doch nur schwierig scheiden. (Cr.)

Thalliumsaure Alkalien. Dieselben sind löslich in Wasser. Sie werden erhalten durch Auflösen der Säure in dem Alkali oder durch Schmelzen des Thalliums oder seines Oxyds mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali. (Cr.)

Thalliumlösungen und Zink. Zink fällt das Thallium aus seinen Lösungen aus (Cr. L.). Nach L. in glänzenden Krystallblättchen, nach Cr. färbt sich die Lösung zuerst dunkel, dann scheidet sich ein braunes Pulver (Suboxyd?) aus, das sich bei längerer Berührung mit Zink zu einem dichten schwarzen Niederschlag (metallischem Thallium) umwandelt.

Flammenfärbung durch Thallium. Thallium und seine Verbindungen färben farblose Flammen intensiv grün. Das kleinste Theilchen lässt sich noch an einer einfachen, höchst charakteristischen, äusserst glänzenden, scharf bestimmten und intensiven grünen Linie im Spectrum erkennen (Cr. L.). L. konnte so noch einen fünfzigmilliontel Gramm nachweisen. — Die Erscheinung ist, wenn man eine kleine Portion auf einmal in die Flamme bringt, nur von sehr kurzer Dauer; wird die Thalliumverbindung allmählich in die Flamme gebracht, so zeigt sich die Linie während längerer Zeit. Auch bei sehr hoher Temperatur und starker Vergrösserung erscheint die Thalliumlinie einfach. Es ist somit das Thallium das einzige jetzt bekannte Element, was nur eine einzige Spectrallinie liefert. Die Thalliumlinie coincidirt mit Ba δ (Cr.).

Ermittelung des Thalliums. Zur Auffindung des Thalliums ist die Spectralanalyse weitaus das beste Mittel. Um rohen Schwefel auf Thallium zu prüfen, genügt es ein erbsengrosses Stück am Oehr des Platindrahtes anzuzünden, wenn der Schwefel fast weggebrannt ist, ihn auszublasen und den Rückstand spectralanalytisch zu prüfen. Bei An-

wesenheit von Thallium blitzt die grüne Linie einen Augenblick lang auf. Empfindlicher wird die Prüfung, wenn man erst die Hauptmasse des Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoffs entfernt und den Rückstand nach Angabe behandelt. — In Kiesen lässt sich das Thallium meist schon entdecken, indem man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Erhitzt man einen fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Ein solches Sublimat gibt die grüne Linie in glänzender Weise.

Reduction des Eisenchlorids durch Platin, Palladium und Gold. C. Saintpierre (Compt. rend. 54. 1077) hält seine früher (Compt. rend. 1861, vom 15. April) in Gemeinschaft mit Béchamp gemachte Angabe, Eisenchloridlösung werde durch Platin reducirt, welche von Personne bezweifelt worden war, unter Anführung neuer Versuche in jeder Weise aufrecht. Eisenchlorid allein, in bis zur tiefen Orangefarbe verdünnter angesäuerter Lösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers 15 Stunden lang gekocht, wurde nicht im mindesten reducirt, die von Personne beobachtete Reduction tritt nur in höherer Temperatur und bei einem gewissen Concentrationsgrad ein. Stellt man aber den oben beschriebenen Versuch bei Gegenwart von Platin an, so bildet sich Chlorplatin und Eisenchlorür. — Palladium wirkt wie Platin, eine kleine Menge jenes Metalls wurde beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, setzte man aber ganz verdünntes Eisenchlorid zu, so liess es sich durch 7—8stündiges Kochen lösen. Auch Gold wird durch Eisenchloridlösung unter Reduction der letzteren gelöst, aber nur sehr langsam und schwierig.

Diese Beobachtungen sind für die Analyse von Wichtigkeit. Man ersieht namentlich daraus, dass man beim Eindampfen einer Eisenchlorid enthaltenden Lösung in einer Platinschale stets zu gewärtigen hat, dass die Schale angegriffen und die Lösung platinhaltig wird.

Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Bleioxyds.

1. Versetzt man Kalkmilch mit schwefelsaurem Kalk, fügt Bleiessig zu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so schlägt sich schwefelsaures Bleioxyd nieder. Neutrale Gypslösung löst frischgefälltes schwefelsaures Bleioxyd nicht. Fügt man zu neutraler Gypslösung Bleiessig, so reagirt die Lösung alkalisch und lässt auf Zusatz von Essigsäure schwefelsaures Bleioxyd fallen. Stammer, welcher diese Beobachtungen

mitgetheilt hat (Dingler's polyt. Journ. 165. 209), fasst wie mir scheint den Vorgang so auf, als ob schwefelsaures Bleioxyd sich in alkalischer Gypslösung auflöse. Diese Auffassung des Processes halte ich nicht für ganz richtig; denn Kalk und schwefelsaures Bleioxyd können nicht neben einander existiren, sie zersetzen sich sofort in schwefelsauren Kalk und Bleioxydhydrat. In der That, mischt man Kalkwasser mit überschüssigem schwefelsauren Bleioxyd, so verschwindet die alkalische Reaction nach kurzer Zeit, im Niederschlage findet sich Bleioxydhydrat, die Lösung enthält schwefelsauren Kalk. Ist kein Kalk im Ueberschuss, so findet sich im Filtrat nur sehr wenig Bleioxyd, nur so viel als der Lösung des Bleioxyds in Wasser, oder genauer in gypshaltigem Wasser, entspricht, ist dagegen Kalk im Ueberschuss, so geht mehr Bleioxyd — als Bleioxyd-Kalk — in Lösung über. Fügt man im letzteren Fall Essigsäure zu, so entsteht essigsaurer Kalk und essigsaures Bleioxyd, welches letztere sich mit dem gleichzeitig in der Lösung vorhandenen schwefelsauren Kalk unter Ausscheidung schwefelsauren Bleioxyds umsetzt. — Bei der ersten von Stammer mitgetheilten Thatsache spielt daher der anfängliche Zusatz von Gyps in Betreff der Lösung des Bleioxyds gar keine Rolle. Das basisch essigsaure Bleioxyd setzt sich mit Kalk zu essigsaurem Kalk und Bleioxydhydrat, beziehungsweise Bleioxyd-Kalk, um, der Gyps bleibt unverändert. Filtrirt man und säuert mit Essigsäure an, so zersetzt sich nun der Gyps natürlich mit dem sich bildenden essigsauren Bleioxyd und wird daher zur Bedingung der Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd. Man hätte ihn aber zur Erreichung gleichen Zweckes auch erst nach dem Filtriren zusetzen können.

2. G. F. Rodwell (Journ. of the Chem. Soc. XV. 59—61) stellte Versuche an über die Löslichkeit von Bleisulfat in Salz- und Salpetersäure und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten: Ein Theil Bleisulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, in

Salzsäure.	Spec. Gew.	p. C. H Cl.	Salpetersäure.	Spec. Gew.	p. C. NO_5.
681,89	1,0519	10,602	303,10	1,079	11,55
281,73	1,0800	16,310	173,75	1,123	17,50
105,65	1,1070	22,010	127,48	1,250	34,00
47,30	1,1359	27,525	10282,78	1,420	60,00
35,03	1,1570	31,602			

Beim Verdünnen der salzsauren Lösungen mit Wasser wurden Nadeln von Chlorblei ausgeschieden, nur bei der ersteren, der verdünnteren Lösung trat diese Erscheinung nicht ein. Wurden die salzsauren Lösungen abgedampft, so schieden sich beim Erkalten sechsseitige oder

rhombische Tafeln von perlartigem Glanze aus, die nach dem Lösen in wenig heissem Wasser wieder in nadelförmiger Gestalt sich ablagerten. Die Lösungen des Bleisulfates in Salpetersäure geben beim Abdunsten und Abkühlen Octaëder von Bleinitrat. Wird Bleisulfat mit Salpetersäure digerirt, welche 60 Proc. NO_5 enthält, so ist dasselbe nach 3 bis 4 Tagen fast gänzlich in Octaëder von Bleinitrat umgewandelt; bei 21tägiger Behandlung blieb nur eine unbedeutende Menge des Sulfates unzersetzt zurück.

Entdeckung der Arsensäure auf electrolytischem Wege. Bloxam hatte angegeben, dass Arsensäure, in dem von ihm früher beschriebenen electrolytischen Apparat behandelt, kein Arsenwasserstoffgas liefere. Er präcisirt jetzt (Pharm. Journ. 2 Ser. III. 607) diese Angabe dahin, dass das Auftreten oder nicht Auftreten von Arsenwasserstoff bei Electrolyse von Arsensäure abhängig sei von der Abwesenheit oder Anwesenheit von Salzsäure. Aber auch, wenn solche nicht vorhanden, liefert Arsensäure nicht so schnell Arsenwasserstoff als arsenige Säure. Bei Aufsuchung von Arsen in organischen Gemengen ist immer Salzsäure zugegen, wesshalb hierbei der früher (Chem. Soc. Qu. J. 13. 338; Pharm. J. Trans. 2 Ser. II. 528; Jahresb. von Kopp und Will 1860. p. 645) vorgeschriebene Zusatz von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff immerhin nothwendig ist. Nach deren Zusatz erhält man bekanntlich in der engen Reductionsröhre unmittelbar hinter der erhitzten Stelle einen grünlichgelben Ring von Schwefelarsen und etwas weiter entfernt einen Arsenspiegel.

Wie vorsichtig man bei Anwendung der electrolytischen Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen etc. sein muss, ergibt sich aus der Seite 465 angeführten eigenen Angabe Bloxams, wonach man in aller auf gewöhnlichem Wege dargestellten und gereinigten Schwefelsäure und Salzsäure, bei electrolytischer Prüfung, Spuren von Arsen soll nachweisen können, eine Angabe, welche freilich in Betreff der mit Schwefelwasserstoff gereinigten Säure nicht bewiesen ist.

Bestimmung der salpetrigen Säure. Wie aus der Seite 426 dieser Zeitschrift mitgetheilten Abhandlung von Feldhaus hervorgeht, erhielt derselbe bei Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst übermangansauren Kalis übereinstimmende und richtige Resultate, soferne die Verdünnung eine genügende war, während die Bestimmung mittelst Harnstoffs ungenaue und auch die Bestimmung mittelst PbO_2 keine befriedigenden Resultate lieferte.

Zu abweichenden Ergebnissen war Joh. Lang (Journ. für prakt. Chem. 86. 295), dessen Abhandlung «Beitrag zur Kenntniss der salpetrigsauren Salze» im Schwedischen schon 1860 erschienen, aber in Deutschland jetzt erst bekannt geworden ist, in Betreff der ersten und letzten Methode gelangt, während die mit Harnstoff auch ihm und Werther (J. pr. Chem. 86. 303) brauchbare Resultate nicht lieferte.

Lang erhielt bei Anwendung von Bleihyperoxyd wenn auch nicht sehr genaue, doch noch befriedigende Resultate (Differenzen von 0,3, — 0,33, — 0,22, — 0,65, — 0,40, — 0,48 im Procentgehalte verschiedener salpetrigsaurer Salze gegenüber der Berechnung). Er bemerkt zu dieser Methode, sie sei etwas unbequem, weil man für die Beendigung der Operation kein Merkmal habe, auch sei es schwer, der Zersetzung geringer Spuren von salpetriger Säure in Stickoxyd gänzlich vorzubeugen, weil die Lösung nur in angesäuertem Zustande auf PbO_2 wirke, und selbst sehr verdünnte Essigsäure die Zersetzung des salpetrigsauren Salzes unter Stickoxydentwickelung noch bewirke. Arbeite man aber vorsichtig mit hinreichend verdünnten Flüssigkeiten (1 Grm. Salz in 100 CC. Wasser, und Essigsäure, mit ihrem 10—12fachen Volum Wasser verdünnt) so rieche man zwar ein wenig Untersalpetersäure, aber die Resultate fielen doch brauchbar aus, siehe oben. Das bei 110° getrocknete PbO_2 wurde mit der nach obiger Weise verdünnten Salzlösung bei 30—40° etwa 12 Stunden in Berührung gelassen, und der Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen wieder gewogen.

Das abweichende Urtheil, welches Lang und Feldhaus über diese Methode abgeben, findet in der verschiedenen Art, wie sie dieselbe ausführten, zwar eine gewisse aber noch keine genügende Erklärung, denn nimmt man an, bei F., welcher mit Salpetersäure ansäuerte, sei NO_3 zersetzt worden und NO_2 entwichen, so hätte zu wenig PbO_2 gelöst werden müssen, während seine Resultate durchgängig zu hoch ausfielen.

Bezüglich der Anwendung des übermangansauren Kalis zur Bestimmung der salpetrigen Säure hat Lang umfassende Versuche nicht gemacht, er bemerkt nur, er habe die Angabe von P. de St. Gilles, das Ende der Reaction sei unsicher, bestätigt gefunden, selbst bei warmen Lösungen.

III. Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reactionen auf Pikrinsäure. Unter den Reagentien auf Pikrinsäure ist nach Carey Lea (Sill. Am. Journ. (2) 32, Nro. 95 p. 180. — Journ. f. pr. Chem. Bd. 86, pag. 186) das beste eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welche einen grünlichen Niederschlag gibt. Demnächst ist sehr empfindlich die Lösung eines Schwefelalkalis mit überschüssigem Alkali oder eines Alkalicyanürs mit Ammon, welche beim Erwärmen eine rothe Farbe verursachen. Mit ersterem Reagens erkennt man noch $^1/_{5000}$ mit letzterem $^1/_{4000}$ Pikrinsäure deutlich. — Die Einwirkung reducirender Stoffe auf Pikrinsäure bei Abwesenheit von Alkali ist sehr wechselnd. Eisenfeile und Essigsäure bewirken in alkoholischer Pikrinsäurelösung bei 100° C. eine blaue, violette oder grünliche Färbung; die Lösung gibt nach kurzer Zeit einen schwarzen Niederschlag und färbt sich braun. Das Filtrat wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien entfärbt. — Zink und verdünnte Schwefelsäure, nach einiger Digestion mit Pikrinsäure durch Alkohol gefällt, geben ein Filtrat, welches durch Erhitzen mit zweifach- kohlensaurem Kali tief blau-violett wird. Bald ändert sich jedoch die Farbe in schmutzig braun und es setzt sich ein schwärzliches in Säuren lösliches, in Alkalien unlösliches Pulver ab.

Ueber die Prüfung des Glycerins auf seine Verfälschungen mit Zuckersyrup. Zur Erkennung des Rohrzuckers im Glycerin setzt man nach Palm (Wittsteins Vierteljahresschr. f. pr. Pharm. Bd. 11, pag. 554) demselben ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und erhitzt im Wasserbade zur Verjagung des Wassers; tritt zuletzt Schwärzung ein, so ist die Gegenwart des Rohrzuckers bewiesen (?). Glycerin sowie Traubenzucker werden auf diese Weise nicht geschwärzt.

Zur Erkennung des Traubenzuckers setzt man nach P. dem Glycerin $^1/_3$ seines Volums Kalilauge hinzu und erhitzt zum Kochen. Eine dabei erfolgende Braunfärbung des Gemisches deutet auf Traubenzucker. Glycerin sowie Rohrzucker bräunen sich durch Kochen mit Kalilauge nicht.

Zu demselben Zweck schlägt Palm auch noch das Erhitzen mit Fehling'scher Kupferlösung vor. — An dem Chloroform besitzen wir nach P. auch ein gutes Mittel, den Zucker — sei es Rohr- oder Traubenzucker — in Glycerin quantitativ zu bestimmen; diese Zuckerarten sind nämlich darin unlöslich, während das Glycerin davon mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen wird. Zunächst erhitzt man das Präparat zur Verjagung des Wassers, dann mischt man nach dem Erkalten eine Portion Chloroform hinzu, bringt alles auf ein tarirtes Filter, wäscht mit Chloroform wiederholt aus, trocknet das Filter sammt Inhalt bei 100° C. und wägt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die directe Bestimmung des Sauerstoffs. Maumené (Compt. rend. Tome 55, pag. 432) verbrennt zu diesem Zwecke die organischen Substanzen anstatt mit Kupferoxyd mit Bleiglätte, der, um das Schmelzen zu verhindern, $^1/_4$ phosphorsaurer Kalk beigemengt ist. Man erhält so die Kohlensäure und das Wasser wie gewöhnlich, aber zugleich metallisches Blei, welches leicht zu einem Regulus zusammengeschmolzen werden kann. Zu diesem Zwecke mischt man nach der Verbrennung den Inhalt des Rohrs mit etwa der doppelten Menge reiner Glätte, bringt die Masse in einen Tiegel, bedeckt mit einer Lage reiner Glätte und erhitzt zum Schmelzen. Der erhaltene Blei-Regulus wird schliesslich gewogen.

Man erhält demnach:

1. Kohlenstoff = Kohlensäure $\times$ $^3/_{11}$.
2. Wasserstoff = Wasser $\times$ $^1/_9$.
3. Sauerstoff = Wasser $\times$ $^8/_9$ + Kohlensäure $\times$ $^8/_{11}$ — Blei $\times$ $^8/_{103,5}$ und daraus folgt
4. Substanz = Kohlenstoff + Wasserstoff + Sauerstoff.

Hat man also nach 1, 2 und 3 die Werthe von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt, so braucht man das Gewicht der Substanz gar nicht zu kennen, vorausgesetzt, dass letztere vor der Verbrennung auf's sorgfältigste getrocknet worden ist.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen verbrennt Maumené in gleicher Weise und berechnet die Zusammensetzung der Substanz nach folgenden Gleichungen:

1. Kohlenstoff = Kohlensäure $\times$ $^{3}/_{11}$.

2. Wasserstoff = Wasser $\times$ $^{1}/_{9}$.

3. Sauerstoff = Kohlensäure $\times$ $^{8}/_{11}$ + Wasser $\times$ $^{8}/_{9}$ — Blei $\times$ $^{8}/_{108,5}$.

4. Substanz = Kohlenstoff + Wasserstoff + Sauerstoff + Stickstoff; oder man bestimmt den Stickstoff nach bekannter Methode und bekommt

5. Stickstoff = Ammoniak $\times$ $^{14}/_{17}$.

Maumené hat jedoch erst eine sehr kleine Anzahl Analysen stickstoffhaltiger Körper nach dieser Methode ausgeführt und schlägt daher für diese Körper das Verfahren nur mit Vorbehalt vor.

Die zu dieser Analyse dienende Glätte kann in einem gewöhnlichen Schmelztiegel oder einem Kreidetiegel mit Vorsicht erhitzt werden: den Schmelztiegel überzieht M. im Inneren mit phosphorsaurem Kalk.

Analytische Belege fehlen der Mittheilung an die Akademie leider gänzlich.

Ueber das Trocknen eines Luftstroms. Um einem Luftstrome das Wasser vollständig zu entziehen fand Pettenkofer (Sitzungsbericht der bayer. Akad. 1862. II. Heft. 1, pag. 59) bei seinen Versuchen über die Bestimmung des Wassers bei der Respiration und Perspiration, das Chlorcalcium allein nicht ausreichend. P. combinirte daher Chlorcalcium und Schwefelsäurehydrat. Ein Chlorcalciumrohr nahm die grösste Menge des Wassers aus der Luft hinweg, die lezten Reste ein Rohr mit Schwefelsäurehydrat und Bimsstein gefüllt. Der Gebrauch des Chlorcalciums hat einige Uebelstände, die P. schliesslich veranlassten, es ganz durch Schwefelsäure zu ersetzen. Um eine hinreichende Menge Schwefelsäure aufzunehmen wurde der Liebig'sche Kugelapparat dahin abgeändert, dass 5 durch kurze Röhren verbundene Kugeln im Kreis in eine Ebene gelegt wurden, die halb gefüllt etwa 45—50 Grm. SO^3, HO fassten. Der Eintritt der Luft erfolgt durch ein senkrecht absteigendes Rohr, der Austritt durch ein senkrecht aufsteigendes. An letzterem sind noch zwei Kugeln angeblasen, von denen die oberste mit Asbest locker gefüllt ist, um das Fortschleudern kleiner Tröpfchen Schwefelsäure zu verhindern (vergl. S. 495). — Dieser Apparat nimmt das Wasser aus mehr als 150 Liter Luft, die binnen 24 Stunden durchgehen, so vollständig weg, dass im darauffolgenden mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten Rohr stets nur noch ein paar Milligramme aufgenommen werden, während bei Anwendung von Chlorcalcium das Rohr mehr als 100 Milligrm. zunahm.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Amylums. Im Auftrage des Prof. Schulze in Rostock hat Dragendorff eine Reihe von Versuchen, die quantitative Bestimmung des Amylums betreffend, angestellt, als deren Resultat D. die folgende Methode bezeichnet. (Schweiz. Zeitschrift für Pharm. 7ter Jahrgang, pag. 158.)

Digerirt man eine stärkemehlhaltige Substanz, nachdem sie zuvor von der anhängenden hygroskopischen Feuchtigkeit befreit worden, mit einer alkoholischen Kalilösung bei 100° C., so gelangen dadurch nach und nach nicht allein alle Proteinkörper in eine in Alkohol oder Wasser lösliche Verbindungsform, sondern es werden auch alle Fette verseift und ebenso wie der Zucker, dextrinartige Körper etc. in einen Zustand versetzt, dass sie leicht durch Waschen mit Alkohol oder Wasser aus der Masse entfernt werden können. In gleicher Weise geht auch ein grosser Theil der etwa vorhandenen Kieselsäure und Phosphorsäure in Verbindung mit dem Kali und kann durch nachheriges Waschen mit Wasser entfernt werden. Die Amylumkörner erfahren nach D. hierbei weder qualitativ noch quantitativ eine Veränderung, ebenso wenig die Cellulose, so dass D. in der That eine solche Manipulation selbst dort empfehlen kann, wo man das Amylum einer Substanz zu mikroskopischen Zwecken isoliren will, vorausgesetzt, dass die ebenfalls ihre Form bewahrende Cellulose hierbei nicht störend ist. Da ausser diesen beiden Stoffen nur noch ein Theil der Cuticularsubstanz, sowie der Schleimstoff und einige Erdsalze zurückbleiben, so wird der ganze Rückstand, nachdem das durch die Behandlung mit Kali löslich gemachte ausgewaschen worden, sich in einem aufgelockerten Zustande befinden, welcher ein verhältnissmässig schnelles Eindringen von verdünnten Säuren oder Diastaselösung gestattet, so dass bei Anwendung dieser die vorhandene Stärke so bald in Zucker übergeführt wird, dass weder ein nachweislicher Theil des letzteren weitere Zersetzung erfährt, noch die Cellulose nebst den Schleim- und Cuticularsubstanzen merklich afficirt wird. Man wird also, wenn man nach der Behandlung mit Kali den Rückstand trocknet, dann mit verdünnter Salzsäure kocht oder mit Diastaselösung bei 56° C. digerirt, das Amylum ausziehen und entweder aus dem Verlust berechnen oder aus der erhaltenen Zuckermenge bestimmen können.

Zum Gelingen des Versuchs sind folgende Vorsichtsmaassregeln nöthig:

1. Die Kalilösung muss durch Auflösen von 5—6 Th. festen Kalihydrats in 94—95 Th. möglichst absoluten Alkohols bereitet werden. Wasserhaltiger Weingeist bewirkt ein starkes Aufquellen der äussersten

Schichten des Stärkekorns, in Folge dessen eine spätere Filtration fast unmöglich wird.

2. Die Digestion muss, um das Verdampfen des Alkohols und das Eindringen von Wasser zu verhindern, in zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen werden. 18—30 Stunden erwiesen sich als genügend.

3. Die der Einwirkung obiger Kalilösung zu unterwerfende Masse muss bei 100° möglichst entwässert werden, womit man passend die Bestimmung des Wassergehalts verbinden kann. 2—3 Grm. der getrockneten und gepulverten Substanz verlangen 25—30 Grm. Kalilösung.

Nachdem die Einwirkung des Kali beendet, ist es rathsam, wenigstens bei ölreichen Stoffen, da beim Erkalten leicht ein Theil des fettsauren Kalis auskrystallisirt und später schwer ausgewaschen werden kann, sofort heiss zu filtriren, anfangs mit heissem Alkohol, dann mit kaltem gewöhnlichen Spiritus und endlich mit kaltem, destillirtem Wasser auszusüssen, bis letzteres nichts mehr aufnimmt. Hat man Substanzen, die sehr viel Pflanzenschleim enthalten, z. B. Leinsamen etc., so ist es gut dem zum Auswaschen dienenden Wasser etwa 8—10 Proc. Weingeist zuzufügen, wodurch das Aufquellen dieses Stoffs vermieden wird. Zur Filtration ist ein aus gewöhnlichem, gut filtrirendem, nicht schwedischen Papier angefertigtes Filter zu empfehlen; man extrahirt dasselbe vorher mit Salzsäure, süsst völlig mit Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt dasselbe. Nach dem völligen Auswaschen der Substanz trocknet man das Filter mit Inhalt bei 50° C. später bei 100° C. und wägt, nachdem alle Feuchtigkeit verdunstet ist. Der Verlust, welchen das Object erlitten, entspricht dem Gehalt an Proteinsubstanzen, Fett, Zucker und einem Theile der Salze und kann bei völlig ausgeführten Analysen, bei welchen man die in letztere drei Categorien gehörigen Stoffe durch besondere Versuche bestimmt, dazu dienen, die aus der Elementaranalyse berechnete Menge der ersteren zu bestätigen. — Da von dem getrockneten Filter sich die amylumhaltige Masse häufig nicht gut entfernen lässt, so zerkleinert D. in der Regel das Filter mit dem Rückstande und erhitzt das Ganze mit nicht über 5 Proc. Salzsäure haltendem Wasser so lange, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr Jod bläuet. Diese Manipulation ist, wie gesagt, in den meisten Fällen sehr bald beendigt, so dass die sonst noch vorhandenen organischen Stoffe keine nachweisbare Veränderung erfahren und man desshalb den Rückstand nach dem Abfiltriren der sauren Flüssigkeit in den meisten Fällen nur zu trocknen und wiederum zu wägen braucht, um aus dem erlittenen Verlust die Menge des Amylums zu ersehen. Vergrössert wird dieser Verlust allerdings durch die in Wasser unlöslichen, in Salz-

säure aber löslichen Mineralstoffe. Da aber die Quantität derselben in der Regel eine sehr geringe ist, so braucht man diese wohl in den seltensten Fällen in Abrechnung zu bringen, zu welchem Zwecke man dann am besten das bei der Umwandlung der Stärke erhaltene Filtrat zur Trockne verdunstet und den Rückstand im Platinschälchen bei möglichst niedriger Temperatur einäschert. Will man letzteres umgehen, so extrahirt man die Masse durch Digestion mit concentrirtem Malzauszug bei 56° C. — Soll das Amylum aus dem daraus gebildeten Zucker berechnet werden, so nimmt man natürlich eine stärker verdünnte Salz- oder Oxalsäure. Hat man Substanzen, welche sehr reich an Pflanzenschleim sind, so ist es empfehlenswerth, um das Aufquellen derselben zu vermeiden, die Extraction des Amylums mit einer concentrirten Kochsalzlösung, welcher etwas Salzsäure zugesetzt worden, vorzunehmen, und diese zuletzt durch Auswaschen mit etwas weingeisthaltigem Wasser zu entfernen. Die bei der Cellulose zurückgebliebenen Stoffe: Schleim, Lignin, Cuticula, Kork etc. lassen sich von dieser durch eine kurze Maceration mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salpetersäure entfernen, so dass man mit dieser Bestimmung auch zugleich die summarische der letzteren und diejenige der Cellulose verbinden kann.

Bestimmung des Fettes in Samen etc. Nach Dragendorff (Schweiz. Zeitschrift f. Pharm. Jahrgang 7, pag. 160) ist es zu empfehlen die Bestimmung der Fette in Samen etc. anstatt mit Aether mittelst Benzins von möglichst niederem Siedepunkt auszuführen. Da letzteres die löslichen Albuminate nicht coagulirt, so kann man aus der mit Benzin erschöpften Masse durch Extraction mit Wasser diese ausziehen, was, wenn die Fette noch zugegen sind, oft seine grossen Schwierigkeiten hat. In Rostock werden diese Bestimmungen so ausgeführt, dass in ein unten in eine Spitze auslaufendes Rohr nach dem verjüngten Ende zu einige kleine Steinchen, auf diese schichtenweise erst gröberer dann feinerer Sand, endlich die zu extrahirenden vorher zerkleinerten Stoffe gehäuft werden. Das Ganze wird auf eine zweihalsige Flasche gestellt, welche so vorgerichtet ist, dass sie mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden werden kann, durch welche das Durchlaufen der aufgegossenen Flüssigkeit regulirt wird. Ein solcher Apparat leistet bei richtiger Anordnung des Sandes Vorzügliches und empfiehlt sich namentlich auch bei allen Filtrationen schleimiger und aufquellender Stoffe.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Bestimmung der Kohlensäure, des Wassers, des Wasserstoffs und Grubengases in atmosphärischer Luft.

a) Kohlensäure. Bekanntlich hat Pettenkofer (Jahresb. von Kopp und Will für 1857. 132, — und ausführlicher in den Abhandlungen der naturw. u. techn. Commission der k. bayer. Akad. der Wissenschaften II. 1) ein Verfahren beschrieben, die Kohlensäure in atmosphärischer Luft zu bestimmen. Es besteht darin, dass man eine bestimmte Menge Kalkwasser (45 CC.), dessen Stärke durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte bestimmt ist, mit einem bestimmten Luftvolumen (3—6 Liter), welches mittelst eines Blasebalgs in eine Flasche geblasen worden ist, zusammenbringt und bis zur Absorption der Kohlensäure schüttelt. Man giesst alsdann das Kalkwasser in einen Cylinder aus, lässt es bei Luftabschluss absitzen, nimmt einen aliquoten Theil (30 CC.) der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt wiederum deren Kalkgehalt. Berechnet man ihn vom Theil auf's Ganze, so ist die Differenz der Oxalsäure, welche man zu gleichen Mengen Kalkwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure verbraucht hat, der Ausdruck für die an den Kalk getretene, also für die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Bei Gelegenheit seiner klassischen Arbeit über Respiration (Abhandl. der k. bayer. Akad. der Wissensch. II. Cl. Bd. IX., Abth. II. — Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl. Bd. pag. 1) hat Pettenkofer seine Methode der Kohlensäurebestimmung einer höchst sorgfältigen kritischen Prüfung unterworfen und sie in Folge dessen verschiedentlich modificirt und präcisirt. Das für die Kohlensäurebestimmung als solche Wesentliche theile ich nachstehend mit.

1. Da 1 CC. Kalkwasser wegen der Schwerlöslichkeit des Kalkhydrats nicht viel mehr als 1 Milligrm. Kohlensäure sättigt, — der bei

der Absorption anfangs entstehende amorphe kohlensaure Kalk in Wasser etwas löslich und alkalisch reagirend ist, und bei Ueberschuss von Kalk der Uebergang amorphen löslichen kohlensauren Kalks in krystallinischen unlöslichen relativ langsam erfolgt, so hat der Verfasser für immer das Kalkwasser gegen Barytwasser vertauscht, zumal auch Baryt stärker alkalisch reagirt, als eine aequivalente Menge Kalk.

2. Zur Bereitung verschieden starker Barytwasser hält man sich gesättigte Lösung oder krystallisirtes Hydrat vorräthig. Gilt es, grössere Kohlensäuremengen zu absorbiren, so mögen 30 CC. Barytwasser etwa 90 Milligrm. Kohlensäure entsprechen, während zur Aufnahme geringerer Kohlensäuremengen 30 CC. Barytwasser 30 Milligrm. Kohlensäure entsprechen können. Solche Stärken erhält man durch Auflösen von 21 Grm., beziehungsweise 7 Grm. krystallisirten Barythydrats in je 1 Liter Wasser. Die Barytwassermischungen werden zweckmässig in Flaschen aufbewahrt, aus denen sie mit genau calibrirten Saugpipetten aus einem Heberrohre mit Quetschhahn ausgezogen werden können, während die dafür eintretende Luft zur Befreiung von Kohlensäure über mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein streicht.

3. Zur Titrirung des Barytwassers dient eine verdünnte wässrige Oxalsäurelösung, welche im Liter 2,8636 Grm. reine, weder verwitterte noch feuchte krystallisirte Oxalsäure enthält. Ersteres erkennt man mit der Loupe; gegen letzteres sichert man sich, indem man die Krystalle ein paar Stunden über Schwefelsäure stellt. 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Milligrm. Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der CC. Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte.

4. Man misst 30 CC. Barytwasser in ein Glaskölbchen und lässt aus einer in $^1/_5$ CC. getheilten und genau controlirten Mohr'schen Messröhre mit Quetschhahn und Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäure allmählich zufliessen, die Flüssigkeit zeitweise gut schüttelnd, während man die Oeffnung des Kölbchens mit dem Daumen verschliesst. Den Index bei der Titrirung bildet das Verschwinden der alkalischen Reaction auf empfindlichem Curcumapapier. Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäure auf, sobald ein Tropfen mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. Dieses Kriterium ist so scharf, dass man die Wirkung von $^1/_{10}$ CC. Oxalsäurelösung, entsprechend $^1/_{10}$ Milligrm. Kohlensäure, noch mit aller Bestimmtheit sehen kann. Kennt man den Gehalt eines Barytwassers noch gar nicht, so prüft man erst 5 CC. annähernd. Bei Prüfung der 30 CC. setzt man

alsdann die Oxalsäure bis auf 1 oder $^1/_2$ CC. zu, ehe man anfängt auf Curcumapapier zu prüfen. Zwei Proben stimmen bei dieser Vorsicht, d. h. wenn man nicht zu früh und nicht zu viele Tropfen weggenommen hat, stets auf $^1/_{10}$ CC. Bei der Empfindlichkeit der Reaction sind alle fremdartige alkalische Stoffe (Aschenstäubchen, Tabakrauch etc.) sorgfältig zu vermeiden.

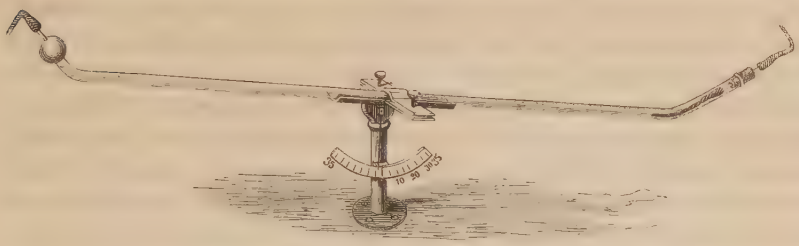
5. Das zum genannten Zwecke taugliche Curcumapapier muss aus kalkfreiem ungeleimtem schwedischem Filtrirpapier und mit aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur gemacht werden. Man trocknet es in einem dunkeln Raum und hebt es gegen Licht geschützt auf. Es sei citronengelb.

6. Das Barytwasser darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen. Sobald desshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist (und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist) reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures, die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. — Um ein Barytwasser auf Aetzkali zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas präcipitirten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Einem solchen Barytwasser muss man, um es anwenden zu können, etwas Chlorbaryum zusetzen.

7. Bei Untersuchung der in den Respirationsapparat eintretenden und aus ihm austretenden Luft drückte Pettenkofer mittelst kleiner Quecksilberpumpen die zu untersuchende Luft durch 2, gemessene Mengen von Barytwasser enthaltende, Röhren und dann durch die kleinen Compteurs, um die Luftmengen zu messen. Die Form und Aufstellungsweise der Röhren ergibt sich aus Fig. 43; die erste war 1 Meter lang, die zweite etwa 0,3 Meter lang mit Barytwasser gefüllt, und zwar in der Regel die lange Röhre mit stärkerem, die kurze mit schwächerem. Die Röhren liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern, und

können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Von der Schräge hängt es ab, dass

Fig. 43.



die einzelnen Luftblasen mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortrücken, ohne sich zu grösseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird augenscheinlich eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt.

8. Die Resultate, welche die Methode liefert, sind bis auf $^1/_{900}$ genau.

b) Wasser. Pettenkofer fand, dass zur Absorption des Wassers concentrirte Schwefelsäure geeigneter ist als Chlorcalcium. Er füllt damit einen dem Liebig'schen Kugelapparat nachgebildeten Apparat. Fünf durch kurze Röhren verbundene Kugeln wurden im Kreis in eine Ebene gelegt. Sie fassen halb gefüllt mindestens 50 Grm. Schwefelsäure. Die Luft tritt durch ein senkrecht stehendes Rohr ein und durch ein eben solches aus. Am letzteren sind zwei Kugeln angeblasen, von denen die oberste mit Asbest locker gefüllt ist, um das Fortschleudern kleiner Tröpfchen Schwefelsäure zu verhindern. Man füllt den Apparat, während er auf einer ebenen Fläche steht, durch das Einmündungsrohr, in welches man einen in eine passende Spitze ausgezogenen Glastrichter stellt. Auf diese Weise füllen sich die fünf horizontal verbundenen Kugeln jede bis zur Hälfte. Noch ehe die Schwefelsäure den Ausgang der fünften Kugel ganz erreicht hat, unterbricht man das Füllen. Diese Apparate stehen sehr gut auf der Wage. Will man einen entleeren, so verbindet man das Rohr, durch welches man ihn gefüllt hat, mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen ist, durch welchen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren gehen. Man saugt durch eine dieser Glasröhren die Luft aus dem Kolben, wodurch die Schwefelsäure durch die andere Röhre hineinfliesst. Da die ersten Kugeln fast alles Wasser enthalten, so werden sie bei dieser Gelegenheit, indem man den Apparat in der Hand entsprechend dreht, mit der starken Säure der folgenden Kugeln zugleich

ausgespült, und man kann sie für einen neuen Versuch wieder mit frischer Säure füllen, ohne sie zuvor ganz trocken zu machen.

Dieser Apparat nimmt das Wasser aus mehr als 150 Litern Luft, die binnen 24 Stunden durchgehen, so vollständig weg, dass im darauffolgenden mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten Rohre stets nur einige Milligramme aufgenommen werden, während bei Anwendung von Chlorcalcium das zweite Rohr stets mehr als 100 Milligrm. zunahm.

Bei dem Pettenkofer'schen Respirationsapparate wird die wasserhaltige Luft durch dieselben Quecksilberpumpen angesaugt, welche die entwässerte durch die Kohlensäure-Absorptionsröhren weiter befördern. Um deren Nutzeffekt nicht zu sehr zu schwächen, modificirte der Verfasser den Liebig'schen Kugelapparat, weil bei Anwendung des letzteren eine höhere Flüssigkeitssäule überwunden werden muss.

c) Waserstoff und Grubengas. Um etwaigen Wasserstoff und Grubengas in der Luft nachzuweisen und zu bestimmen, zweigt der Verfasser von jeder Leitung, welche die Luft nach der Quecksilberpumpe führt, ein Rohr ab, welches mit einer andern ähnlichen und durch den gleichen Mechanismus bewegten Pumpe in Verbindung steht. Während nun in der durch die erste Quecksilberpumpe gesaugten Luft Wasser- und Kohlensäuregehalt geradezu bestimmt wird, geschieht es in der durch die zweite Pumpe gesaugten, nachdem die Luft eine kleine Verbrennungsröhre passirt hat, welche mit Platinschwamm gefüllt ist und durch Gasflammen während des Versuchs glühend erhalten wird. Um was sich in einem Volum der geglühten Luft mehr Wasser und Kohlensäure ergibt, als in einem gleichen Volum der ungeglühten, um das ist Wasser und Kohlensäure im Verbrennungsrohre gebildet worden.

Ich bemerke dazu, dass dieser Schluss allerdings vollständig richtig ist, der weitere dagegen, dass die erzeugte Kohlensäure von Grubengas und das entstandene Wasser von Wasserstoff, beziehungsweise Kohlenwasserstoff, stamme, nur unter der Bedingung angenommen werden kann, dass die Luft frei ist von suspendirten organischen Stoffen. Auch auf den Umstand will ich hier aufmerksam machen, dass — soferne man den Versuchen von Karsten (Pogg. Annal. 115. 343, — diese Zeitschrift I. 357) Glauben schenkt — in der Anwendung der vielen langen Kautschukschläuche eine kleine Fehlerquelle liegt, die bei der Bestimmung unbedeutender Differenzen im Kohlensäure- und Wassergehalt ungeglühter und geglühter Luft möglichenfalls nicht ohne Einfluss ist.

Ueber die Aufbewahrung der Normal-Oxalsäurelösung. Wittstein (Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 11. 573) macht darauf aufmerksam,

dass sich die wässrige Lösung von Oxalsäure durch die Einwirkung des directen Sonnenlichtes zersetzt. Er stellte eine Oxalsäurelösung, welche in 100 CC. 5 Grm. C_2O_3, 3 HO enthielt, in einem weissen Glase hermetisch verschlossen an ein Fenster, welches täglich 4 — 5 Stunden lang den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Nach Verlauf von $2^1/_2$ Monaten fanden sich in 100 CC. nur noch 4,643 Grm. C_2O_3, 3 HO. Welche Zersetzung die verschwundenen 0,357 Grm. Oxalsäure erlitten haben, liess er vorläufig unentschieden. Ameisensäure hatte sich nicht gebildet. Wirkt nun directes Sonnenlicht so bedeutend ein, so kann geschlossen werden, dass auch das zerstreute, natürlich in geringerem Grade, zersetzend wirken werde. Jedenfalls erfordert es daher die Vorsicht, dass Normaloxalsäurelösung geschützt gegen Lichteinwirkung aufbewahrt werde.

Bestimmung des Chroms in Chromerzen. Die abweichenden Resultate, welche bei Prüfung einer und derselben Chromeisenstein-Probe in Amerika und England erhalten wurden, veranlasste eine Discussion über die Untersuchungsmethoden.

Ch. O'Neill in Manchester (Chem. News 1862. No. 123, p. 199) bewerkstelligt seine Analysen auf folgende Weise. Das sehr fein zerriebene Erz (5,1 Grains, also etwa $^1/_3$ Grm.) wird mit der dreifachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in einem Platintiegel 20 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, die unfiltrirte Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, scharf getrocknet und darauf sammt der Asche des Filters mit 17 Gran einer Mischung von 2 Th. chlorsaurem Kali und 3 Th. trocknem kohlensauren Natron in einem Platintiegel zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, das ausgeschiedene Eisenoxyd etc. abfiltrirt und die in Lösung befindliche Chromsäure volumetrisch und zwar mittelst schwefligsauren Natrons bestimmt. Den Wirkungswerth der Lösung desselben stellt der Verfasser vor jeder Versuchsreihe fest, indem er das schwefligsaure Natron zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis setzt, bis die Chromsäure reducirt ist. Den Endpunkt erkennt er an der Farbenveränderung oder aber an dem Auftreten und Verschwinden der Jodamylum-Reaction bei Zusatz von Jodkalium-Stärkekleister. Mit der so in Betreff ihres Wirkungswerthes bekannten Lösung wird alsdann die Lösung der Schmelze geprüft.

O'Neill gibt an, dass bei seiner Art des Aufschliessens das Erz stets vollständig zersetzt werde, nur Ungeübten glücke die Operation meist nicht, weil sie das Erz nicht fein genug zerrieben.

Genth (Chem. News 1862. No. 137. 32) bemerkt zu dieser Methode, sie habe ihm keine befriedigenden Resultate gegeben, weil es nicht gelinge, Chromoxyd durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron vollständig in Chromsäure überzuführen.

Oudesluys (Chem News 1862. No. 127, p. 254) theilt folgende in Baltimore angewandte Prüfungsmethode mit. 0,5 Grm. des sehr fein gepulverten Chromeisensteins wird mit dem dreifachen Gewichte sauren schwefelsauren Kalis 1 Stunde lang zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten mit derselben Quantität einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron versetzt und wiederum 1 Stunde geschmolzen. Man digerirt die erkaltete Schmelze 2—3 Stunden auf dem Sandbade mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand gut aus. Man behandelt denselben alsdann mit Salzsäure, bis das Eisenoxyd gelöst ist. Bleibt dabei nur eine geringe Menge unzersetzten Erzes zurück, so kann diess gewogen und in Abzug gebracht werden, andernfalls muss man es nochmals nach Angabe aufschliessen. Die alkalische, die Chromsäure enthaltende Lösung wird erwärmt und zur Fällung von Thonerde, Kieselsäure und Kalk mit kohlensaurem Ammon versetzt, eine Stunde digerirt, dann filtrirt. Die Lösung wird alsdann mit Salzsäure angesäuert, mit schwefliger Säure reducirt, mit Ammon versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Das durch Decantation ausgewaschene Chromoxydhydrat wird durch Glühen in Chromoxyd übergeführt und dieses gewogen.

Wie bedeutend die Differenzen sind, welche die beiden angeführten Methoden geliefert haben, ergeben folgende Angaben von Oudesluys:

Die Analyse in Baltimore gemacht gab . .	55,38 Proc. CrO_3
„ „ in Manchester von O'Neill gemacht ergab	46,02
Diff.	9,36 Proc. CrO_3

F. A. Genth (Chem. News 1862. No. 137, p. 32) bezeichnet die von ihm angewandte Methode nur als eine kleine Modification des Verfahrens von T. S. Hunt (Sill. Am. Journal [2] V. 418.

0,5 Grm. des zum unfühlbaren Pulver zerriebenen Erzes wird in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur erhalten, dann steigert man die Temperatur etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint und erhält so während 15—20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode

ruhig zu fliessen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten wird die Hitze so weit erforderlich gesteigert, um das zweite Aequivalent Schwefelsäure auszutreiben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zu zersetzen. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlauf einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt ein Rückstand von unaufgeschlossenem Erz, so wird dieser neuerdings aufgeschlossen. Die Methode, einen solchen Rückstand von der Menge des genommenen Erzes abzuziehen, ist verwerflich, weil der Rückstand nie die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes hat. In dem alkalischen, alles Chrom als chromsaures Alkali enthaltenden Filtrat, finden sich zuweilen geringe Mengen von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten von Titansäure. Diese Lösung verdampft Genth mit überschüssigem salpetersaurem Ammon im Wasserbade fast zur Trockne und bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Bei Zusatz von Wasser bleiben Kieselsäure, Titansäure, Thonerde und Manganoxyd ungelöst. Man filtrirt sie ab, versetzt das Filtrat mit überschüssiger schwefliger Säure, erhitzt vorsichtig zum Kochen, setzt Ammon in geringem Ueberschuss zu, kocht einige Minuten und filtrirt. Ansäuern der Lösung mit Salzsäure vor dem Zusatz der schwefligen Säure empfiehlt der Verfasser weniger, da er bei diesem Verfahren wiederholt weniger vollständige Reduction der Chromsäure beobachtete. Das Auswaschen des Chromoxydhydrates erfordert grosse Vorsicht, und nur durch wiederholtes Auskochen und Decantiren gelangt man dahin, dass sich im Waschwasser keine schwefelsauren Salze mehr nachweisen lassen. Man trocknet alsdann den Niederschlag und glüht ihn. Mag man aber auch noch so gut ausgewaschen haben, kleine Quantitäten von Alkalien bleiben doch in demselben zurück. Sie geben Veranlassung, dass sich etwas chromsaures Alkali bildet. Aus diesem Grunde kocht der Verfasser den Niederschlag mit Wasser, fügt einige Tropfen schweflige Säure zu, fällt mit Ammon, filtrirt wiederum, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Das so erhaltene Chromoxyd ist vollkommen rein; zwei auf genannte Weise mit einer Erzprobe angestellte Analysen gaben im Chromsäuregehalt nie Differenzen von 0,25 Proc.

Eine Erzprobe, in welcher Genth 62,87 Proc. Chromsäure fand, enthielt nach einer Analyse von O'Neill 53,84, dagegen nach einer von Hautfeuille in Paris vorgenommenen Analyse 63,3 Proc.

Nach meiner Ansicht liegen die unrichtigen Resultate, welche O'Neill erhielt, wenn nicht allein, so doch hauptsächlich an der gänzlich ungeeigneten volumetrischen Methode, welche er schliesslich zur Bestimmung der Chromsäure anwendet. Ein Blick auf die von Lenssen und Löwenthal (Journ. f. pr. Chem. 86. 209, — diese Zeitschr. I. 468) angestellten Versuche belehrt, dass Chromsäure nur durch stark vorwaltende schweflige Säure reducirt wird, mag eine kleine Menge Jodkalium zugegen sein oder nicht, sowie dass bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Chromsäure der im Wasser gelöste Sauerstoff activ wird, wodurch schon an und für sich jede Möglichkeit aufhört, beide Körper in Luft enthaltenden Flüssigkeiten in richtige Beziehung zu einander zu bringen. Nur wenn die Chromsäure mit starker Jodwasserstoffsäure völlig zersetzt wird, lässt sich nach Lenssen und Löwenthal dieser Zweck erreichen. Die von Genth vermuthete Fehlerquelle, Chromoxyd oxydire sich beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali nicht vollständig, scheint mir von geringerer Bedeutung, wenigstens fand bei einem von mir angestellten Versuche vollständige Oxydation statt.

Prüfung käuflichen chlorsauren Kalis auf seinen Gehalt. F. Sestini (Ricerca dei Clorati e Saggio quantitativo del Clorato di Potassa del Commercio, Pisa 1861) empfiehlt, gestützt auf die von ihm gemachte Erfahrung, dass nascirender Wasserstoff verdünnte Chlorsäure ziemlich rasch in Chlorwasserstoffsäure umwandelt, zur Prüfung des käuflichen chlorsauren Kalis das folgende Verfahren. Man löst, nachdem man sich zuvor überzeugt hat, dass Oxyde schwerer Metalle, alkalische Erden und Natron nicht zugegen, 0,1 Grm. des Salzes in einer möglichst geringen Menge Wasser, bringt ein Stückchen Zink und dann etwas reine verdünnte Schwefelsäure hinzu, nimmt nach einer halben Stunde das noch ungelöste Zink mittelst eines Platindrahtes heraus, fällt die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann das Zink und den Barytüberschuss mit kohlensaurem Natron, filtrirt und bestimmt im Filtrate das aus dem chlorsauren Kali entstandene Chlormetall mit einer Silberlösung, von der jeder Kubikcentimeter einem Milligramm chlorsauren Kalis entspricht (1,387 Grm. AgO, NO_5 in 1 Liter) unter Anwendung von arsensaurem Natron als Indicator. Enthält das chlorsaure Kali Chlorkalium, so fällt

der Verfasser erst dessen Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt, entfernt das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff, verjagt dessen Ueberschuss und schreitet dann zum Versuche.

Bestimmung des reinen Essigäthers in seinen Gemischen mit Wasser, Alkohol und Aether. Der im Handel vorkommende oder in den Apotheken dargestellte Essigäther ist in der Regel mit Wasser, Alkohol oder Aether und zwar zuweilen sehr stark verunreinigt. Zur Bestimmung des reinen Essigäthers in solchen Gemischen empfiehlt Feldhaus (Archiv der Pharm. [2] 112. 36) folgendes Verfahren:

In ein starkrandiges Gläschen von etwa 50 Grm. Inhalt, dessen Glasstöpsel vollständig schliesst, bringt man ungefähr 3 Grm. krystallisirten Aetzbaryt, füllt mit Wasser fast voll, tarirt, während der Stöpsel neben dem Gläschen auf der Wage liegt, lässt aus einem Tropfglase ungefähr 1 CC. des zu prüfenden Essigäthers in das Gläschen fliessen, setzt den Stöpsel fest auf und wägt. Man überbindet jetzt den Stöpsel und stellt das Gläschen an einen warmen Ort oder in siedendes Wasser. Nach einigen Stunden lässt man erkalten. Riecht die Flüssigkeit nicht mehr nach Essigäther, so ist die Zersetzung beendigt, andernfalls muss das Erwärmen im verschlossenen Gläschen fortgesetzt werden. Man spült dasselbe mit Wasser in eine Kochflasche oder ein Becherglas aus, leitet in die etwa 120 Grm. betragende Flüssigkeit gewaschene Kohlensäure, so lange eine Fällung entsteht, erhitzt, um das gebildete Baryt-Bicarbonat zu zersetzen, zum Sieden, so lange Kohlensäure entweicht, filtrirt, wäscht aus und bestimmt im Filtrate den Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure. 1 Aeq. schwefelsaurer Baryt entspricht 1 Aeq. Essigäther. Die Zahlen, welche der Verfasser bei mehrfacher Prüfung derselben Essigäthersorten erhielt, zeigen grosse Uebereinstimmung und belehren zugleich, dass im Handel Sorten vorkommen, welche nur 60 Proc. reinen Essigäther enthalten.

Enthält ein Aether freie Essigsäure, so muss diese in einer besonderen Probe bestimmt und in Abzug gebracht werden. Zur Bestimmung derselben schüttelt man eine gewogene Menge des Aethers anhaltend mit Wasser und überschüssigem kohlensauren Baryt, filtrirt und bestimmt den in Lösung übergegangenen, der freien Essigsäure acquivalenten Baryt mittelst Schwefelsäure. — Bei einem Gehalte von essigsaurem Amyläther würde die angegebene Prüfung natürlich auch fehlerhaft sein. Ein solcher Aether ist leicht zu erkennen, er lässt beim Destilliren einen nach Birnen riechenden Rückstand.

Zur annähernden Prüfung eines Gemisches von Essigäther, Alkohol und Wasser fand der Verfasser die schon länger in Gebrauch gekom-

mene Methode, den Essigäther mit Wasser zu schütteln und die Volumzunahme des letzteren zu bestimmen, brauchbar. Er bedient sich einer graduirten Messröhre von 22 Centim. Länge und 1 Centim. Durchmesser im Lichten, unten zugeschmolzen, oben mit umgelegtem Rande versehen. Dieselbe hat in der Mitte die mit 0 bezeichnete Marke. Vom Boden bis zur 0 Marke und von hier bis zu dem der Mündung zunächst gelegenen Theilstriche 100 fasst die Röhre gleiche Volumina Flüssigkeit. Von 0 bis 50 sind Hundertel-Volumina aufgetragen. Beim Gebrauche füllt man Wasser ein bis zur 0 Marke, dann von dem zu prüfenden Essigäther bis 100, setzt einen Kork auf und schüttelt anhaltend und vollständig durch. Nach etwa einer Stunde haben sich die Flüssigkeiten genügend geschieden, die Temperatur von 17,5° C., welche als Normaltemperatur gilt, ist möglichst einzuhalten, denn je niedriger die Temperatur, um so grösser ist das Lösungsvermögen des Wassers für Essigäther. Man liest jetzt die Volumvermehrung des Wassers an den Graden ab. Bei einem Essigäther, welcher nach der Baryt-Probe 99 procentig war, betrug die Volumvermehrung des Wassers 5 Volumprocente, bei ganz reinem ist sie daher gleich 4 Volumprocenten. Man erkennt daraus, dass man bei gültigen Prüfungen von der in Volumprocenten ausgedrückten Zunahme des Wassers 4 abzuziehen hat, um die Menge des dem Essigäther beigemengten Weingeistes zu erfahren. Ein Präparat, bei dem das Wasser nach dem Schütteln am Theilstriche 10 steht, enthält daher 10 — 4 = 6 Procente Alkohol. Bei wenigen Procenten Alkohol ist es nicht bemerkbar, ob Alkohol von 0,810, 0,830 oder 0,890 zugegen ist, bei grösserem Alkoholgehalte aber verliert die angegebene Regel an Gültigkeit, der Gehalt des Wassers in der Mischung macht sich dann geltend und zwar so, dass die Volumvermehrung des Wassers um so bedeutender ist, je mehr Wasser sich in der Mischung befindet.

Ich führe schliesslich einige von den Analysen an, welche der Verfasser mit käuflichen Präparaten ausgeführt hat. Sie mögen darthun, in wieweit Prüfungen mit Baryt und durch Schütteln mit Wasser übereinstimmten.

I. Barytanalyse 91,72 Proc.
Schütteln mit Wasser 95 Proc.
Spec. Gewicht 0,8885, offenbar freien Aether enthaltend.

II. Barytanalyse 89,68 Proc.
Schütteln mit Wasser 90 Proc.
Spec. Gewicht 0,891.

III. Barytanalyse 85,65 Proc.
Schütteln mit Wasser 88 Proc.
Spec. Gewicht 0,9075, enthielt essigsaures Amyloxyd.

Auffindung der Gallussäure im Rothwein. Mulder hat schon die Vermuthung aufgestellt, dass neben Gerbsäure auch Gallussäure im Weine vorkomme. R. T. Simmler (Pogg. Ann. B. 65. 617) fand diese Vermuthung bestätigt. Er entdeckte Gallussäure im Bündner Rothweine und empfiehlt zu ihrer Nachweisung folgende Methode: 100 CC. Wein werden mit Fischleim versetzt zur Ausfällung der Gerbsäure, darauf filtrirt und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Wird jetzt Eisenchlorid hinzugesetzt, so entsteht, wenn Gallussäure vorhanden ist, eine grünbraune Färbung, und die Flüssigkeit wird, an der Luft stehend, allmählich violett und lässt dann schwarzblaue Flocken fallen.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Blut- und Harnanalyse bei Leukämie.

a) Blutanalyse. Das von Dr. Mosler durch Venäsection erhaltene Blut, in welchem das Verhältniss der farblosen zu den gefärbten Blutkörperchen wie 1 : 4,08 und bei einer zweiten Zählung wie 1 : 2,79 gefunden, wurde von Dr. W. Körner nach folgendem Verfahren untersucht (Archiv f. patholog. Anatom. u. Physiol. Bd. 25). Die stark alkalisch reagirende Blutmasse wurde in siedendes Wasser eingetragen, wodurch ein Coagulum und eine leicht filtrirbare, völlig klare und fast farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die eine, wenn auch sehr schwache, aber immerhin unverkennbare saure Reaction zeigte. Man dampfte sie zur Syrupconsistenz ein und entfernte hierbei die sich abscheidenden Albuminhäutchen. Der Syrup erstarrte beim Erkalten gallertartig. Man kochte die Gallerte im Wasserbade mit starkem Alkohol wiederholt aus und vereinigte die filtrirten weingeistigen Auszüge. Die auf dem Filter zurückgebliebene Fällung wurde mit Wasser behandelt, worin sie sich theilweise löste. Der lösliche Theil verhielt sich wie Scherers Glutin, der unlösliche wie Albumin.

Von den vereinigten weingeistigen Auszügen destillirte man den Alkohol ab und versetzte den Rückstand mit Schwefelsäure, worauf sich ein gelbliches Pulver abschied, welches auf einem Filter zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser dann mit reinem Wasser gewaschen wurde. Durch Abdampfen mit Salpetersäure blieb ein blassgelber, an den Rändern rother Rückstand. Den Rest des Pulvers behandelte man auf dem Filter mit Ammon, worin es sich theilweise löste. Der unlösliche Theil erwies sich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Ammon als Harnsäure, der lösliche dagegen zeigte jetzt nach dem Verdunsten die Eigenschaften und Reactionen des Hypoxanthins. Nach dem Eindampfen mit Salpetersäure blieb ein rissiger gelber Fleck, der mit Kali roth wurde, welche Färbung beim Erwärmen in eine violette überging.

Die von dem gelben Pulver abfiltrirte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte den Geruch der Ameisensäure und reducirte Silberoxyd. Krystalle von essigsaurem Silberoxyd konnten nicht erhalten werden. — Der im Kölbchen nach der Destillation gebliebene Rückstand gab nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kalke, Erwärmen, Filtriren und Verdunsten Warzen von milchsaurem Kalk.

Es wurden also in diesem leukämischen Blute gefunden: Albumin, Glutin, Harnsäure, Hypoxanthin, Ameisensäure, Milchsäure; Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden und auf Leucin wurde nicht geprüft.

b) Harnanalyse. Nachdem der Nachweis der als Milzabkömmlinge bezeichneten Stoffe in dem Blute dieser Leukämischen so deutlich gelungen war, schien es von weiterem Interesse auch den Harn auf die Gegenwart dieser Stoffe zu prüfen. Grössere Mengen des Urins wurden dazu im Wasserbade zur Syrupconsistenz gebracht, mit starkem Alkohol ausgekocht und durch ein heiss gehaltenes Filter filtrirt. Aus der tief braunen Flüssigkeit hatte sich nach einigen Tagen ein gelbliches Pulver abgeschieden, das auf einem Filter gesammelt und mit starkem Alkohol etwas ausgewaschen wurde. Man löste es in Kalilauge und setzte der filtrirten Lösung Salmiak zu, wodurch ein geringer Niederschlag entstand, der sich als Harnsäure erwies. Das Hypoxanthin war in dem freigewordenen Ammon gelöst geblieben und wurde durch Einleiten von Kohlensäure im Ueberschuss alkalifrei gefällt. Es zeigte alle Eigenschaften des reinen Hypoxanthins. Der nach dem Auskochen mit Weingeist auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgewaschen, mit Kalilauge gelinde erwärmt und mit der erhaltenen alkalischen Lösung wie oben verfahren. Sie lieferte noch eine geringe Menge Hypoxanthin.

Zur Nachweisung der Milchsäure wurde der Harn im Wasserbade zum Syrup verdampft, mit starkem Alkohol ausgezogen, von der alkoho-

lischen Lösung der Weingeist abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure vermischt, und dann mit seinem 5fachen Volum starken Alkohols extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde mit Aether ausgefällt, von dem entstandenen Niederschlag durch Filtration getrennt und abermals zur Syrupconsistenz gebracht. Die durch Ausziehen dieses Syrups mit alkoholhaltigem Aether erhaltene braune Flüssigkeit wurde nach dem Eindunsten mit etwas Wasser übergossen, mit Kalkmilch alkalisch gemacht, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Nach längerem Stehen hatten sich gelblich gefärbte, warzenförmige Krystalle abgeschieden, die bei der Behandlung mit Alkohol etwas Gyps zurückliessen. Sie wurden in das Zinksalz übergeführt, was beim Umkrystallisiren in blendendweissen krystallinischen Krusten erschien. Die Gegenwart von Milchsäure im Harn dieser Leukämischen wäre also hierdurch bewiesen; dagegen ist es nicht gelungen Ameisensäure mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Sollte das hier im leukämischen Blute und Harn gefundene Hypoxanthin rein gewesen sein? Die Verfasser sagen: «es zeigte nach dem Eindampfen mit Salpetersäure einen rissigen gelben Fleck, der mit Kali roth wurde, welche Färbung beim Erwärmen in eine violette überging». Dagegen sagt Scherer in seiner vortrefflichen Arbeit über Hypoxanthin etc. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 112, pag. 267). «Dampft man das vollkommen reine Hypoxanthin mit etwas Salpetersäure auf dem Platinblech ab, so hinterbleibt ein weisser, kaum gelblich gefärbter Rückstand; beim Uebergiessen mit Natronlauge färbt sich derselbe citronengelb bis blassroth, ohne dass die Färbung beim Erwärmen in Purpurroth übergeht. — Nur ein mit Xanthin gemengtes Hypoxanthin gibt einen gelben Rückstand der durch Natronlauge intensiv roth und beim Erwärmen violettroth wird.» Und zwei Seiten weiter: «Ich habe schon erwähnt und wiederhole es nochmals, dass das ganz reine Hypoxanthin beim Abdampfen mit Salpetersäure einen kaum gelblich gefärbten Rückstand gibt, der sich mit Kalilauge selbst beim Erwärmen auf dem Platinblech nur etwas tiefer gelb und höchtens am Rande schwach röthlich färbt, während, wenn auch nur wenig Xanthin oder Guanin zugegen ist, beim Abdampfen mit Salpetersäure ein lebhaft gelber Rückstand bleibt, der durch Kali violettroth beim Xanthin, und tief rothgelb beim Guanin wird. — Die Verfasser obiger Arbeit haben demnach wohl, was ziemlich sicher anzunehmen, jedenfalls ein Gemisch von Hypoxanthin und Xanthin, wenn nicht reines Xanthin

in Händen gehabt. — In dem mir eben zu Gesicht kommenden Bericht über die Fortschritte der pathologischen Chemie in Canstatt's Jahresbericht (1862. Bd. II., pag. 56) sagt Scherer selbst, dass er im leukämischen Blute wohl, aber nicht im leukämischen Harn Hypoxanthin nachgewiesen habe.

Ueber gelösten Schleimstoff im Urin. Frisch entleerte Urine, die gelösten Schleimstoff enthalten, zeigen, nachdem zuvor durch wiederholte Filtration alle und jede Trübung beseitigt worden ist nach F. Reissner (Archiv f. pathalog. Anat. u. Physiol. Bd. 24) folgende Reactionen:

1) Verdünnung mit destillirtem Wasser hat keine Veränderung zur Folge.

2) Essigsäure (Acetum concentratum) in beliebiger Menge dem kalten Harn beigefügt, bewirkt eine gleichmässige Trübung, die auch bei sehr reichlichem Zusatz der Säure sich nicht wieder löst. Die Trübung entsteht sowohl in dem ursprünglichen, als in dem mit viel Wasser, z. B. auf das zehnfache Volumen verdünnten Harn. Bei starker Verdünnung ist die Reaction oft überraschend deutlich.

Die Trübung verändert sich, auch wenn sie stark ist, selbst bei längerem Stehen meist nicht, es entsteht kein Sediment und die Flüssigkeit läuft trüb durch das Filtrum. In seltenen Fällen sinken aus der klarer werdenden Flüssigkeit feine Flocken zu Boden, die, stark mit Harnsäurekrystallen gemengt, abfiltrirt werden können. War der Harn vor dem Zusatz der Essigsäure mit Wasser auf das doppelte oder mehrfache Volumen verdünnt, so entsteht, bei nicht allzugeringem Mucingehalt, nach wenigen Stunden aus der Trübung ein ziemlich grobflockiger, schmutzigweisser Niederschlag, über dem eine vollkommen klare Flüssigkeit steht. Diese Flocken geben unter dem Mikroskop das Bild einer gleichmässig feinkörnigen Masse, in welche sehr sparsam unregelmässige Harnsäurekrystalle eingebettet sind.

Auf dem Filtrum trocknen die Flocken zu einer durch Harnfarbstoffe gelbbraun bis rothbraun gefärbten, schwach firnissglänzenden, dem Papier stark anhaftenden Masse aus.

In starker Essigsäure (Acetum glaciale), kalter wie heisser, sind sie bis auf einen ganz geringen Rückstand leicht löslich.

3) Eine Beimischung von neutralen Alkalisalzen (Kochsalz, Salpeter, schwefelsaurem, essigsaurem Natron, Chlorammonium), von neutralem und saurem phosphorsauren Natron hindert schon bei geringer Menge die Fällung durch Essigsäure vollständig. Ist die Trübung schon

hervorgebracht, so wird sie auf Zusatz der Lösung von essigsaurem Natron leicht und vollständig, auf Zusatz anderer Salzlösungen nicht ganz vollständig beseitigt.

Harnstoff verhindert selbst in sehr grosser Menge die Trübung nicht.

4) Erhitzen bis zum Sieden verändert den Harn nicht, falls nicht zugleich Eiweiss vorhanden ist, oder Erdphosphate sich ausscheiden. Die Trübung durch Essigsäure tritt ein sowohl in dem kochenden, als in dem nach dem Kochen wieder erkalteten Urin. Im ersteren Falle bilden sich schon nach einigen Augenblicken Flocken.

Der kalt durch Essigsäure getrübte Harn bleibt beim Erhitzen unverändert.

Enthält der mucinhaltige Urin, was meistens der Fall ist, zugleich Eiweiss, so ist, falls überhaupt ein klares Filtrat nach dem Kochen ohne Zusatz von Essigsäure resultirt, die Trübung durch Essigsäure im Filtrat viel geringer, als in dem ursprünglichen Harn. In einigen Fällen war selbst gar keine Trübung mehr zu sehen. Ob dieses auffallende Verhältniss einem Niederreissen des Schleimstoffs mit dem gerinnenden Eiweiss entspricht, und in wieweit dadurch die quantitative Eiweissbestimmung mit einem Fehler behaftet wird, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

In den Filtraten vom Eiweisscoagulum wird die Essigsäuretrübung auch bei vorherigem Wasserzusatz nicht flockig. Wird aber das unverdünnte Filtrat wieder zum Kochen erhitzt, wobei es natürlich ganz klar bleibt, und dann Essigsäure zugesetzt, so bildet sich eine zweite, ganz deutliche, flockige Trübung.

5. Schwefelsäure, Salpetersäure, (bei Abwesenheit von Eiweiss), Chlorwasserstoffsäure, dreibasische Phosphorsäure, Oxalsäure bewirken keine Veränderung, ausser wenn sie sehr verdünnt und tropfenweise dem Harn zugesetzt werden. Die in diesem Fall entstehende starke Trübung ist im geringsten Ueberschusse jeder der genannten Säuren leicht und vollständig löslich.

Aehnlich verhält sich Citronensäure. Ein massenhafter Zusatz lässt die Flüssigkeit klar; geringere Mengen, die aber grösser sein dürfen, als bei den ebengenannten Säuren, bewirken Trübung, die im grösseren Ueberschuss der Citronensäure und der vorgenannten Säuren, aber nicht in Essigsäure, löslich ist.

Vorheriger Zusatz von Alkalisalzen verhindert alle diese Trübungen.

6. Weinsteinsäure wirkt wie Essigsäure. Die Trübung ist eine durchaus gleichförmige, nicht im geringsten krystallinische. Sie entsteht noch bei Verdünnungen des angewandten Harns, die eine Ausscheidung

von saurem weinsteinsaurem Kali ausschliessen. Natronsalze verhindern auch hier die Fällung.

7. Der durch Essigsäure (oder Weinsteinsäure) getrübte Harn wird durch wenige Tropfen kalter, nicht rauchender Salzsäure wieder klar; und zwar sofort und vollständig, wenn diese zweite Operation bald auf die erste folgt. Das flockige Sediment (siehe 2), zu dessen Bildung längere Zeit erforderlich war, lässt sich nicht ganz vollständig in Salzsäure lösen.

Die beim Kochen gänzlich eiweissfreier Urine durch Essigsäure ausgeschiedenen Flocken wurden ebenfalls bei sofortigem Zusatz von Salzsäure schnell und vollständig gelöst; desgleichen die in der vom Eiweisscoagulum abfiltrirten Flüssigkeit durch Essigsäure bewirkte Trübung und die darin durch Kochen und Essigsäure entstandenen Flocken.

Die übrigen unter 5) genannten Säuren wirken im Allgemeinen ebenso wie Salzsäure.

Das flockige Sediment löst sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit essigsäurehaltigem Wasser in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen bis auf einen ganz geringen Rückstand mit intensiv blaurother Farbe.

Zur Vergleichung hat R. den Glaskörper benutzt, der von Virchow als dem Schleimgewebe zugehörig erkannt worden ist. Die Glaskörper wurden aus den Augen frisch geschlachteter Ochsen gewonnen. Ihr Filtrat war absolut klar und farblos, schwach eiweisshaltig, schwach alkalisch. Es gab mit Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, Alkalisalzen und Harnstoff die oben beschriebenen Reactionen. Beim Kochen ohne Zusatz von Essigsäure oder Chlorammonium resultirte kein flockiges Coagulum.

8. Verdünnte Alkalien lösen den flockigen Essigsäure-Niederschlag leichter als concentrirte. Beim Uebersättigen der Lösung mit Essigsäure fällt er nur sehr unvollständig wieder heraus.

Schwach alkalische, oder durch Zusatz von wenig Natronlauge schwach alkalisch gemachte Urine geben ebenfalls die charakteristische Essigsäuretrübung.

9. Ferrocyankalium gibt weder in dem mit Salzsäure, noch in dem mit Essigsäure und Salzsäure, oder Essigsäure und Alkalisalzen versetzten Harn eine Fällung.

Die mit Wasser und Essigsäure ausgeschiedenen, auf dem Filtrum gut ausgewaschenen und in Essigsäurehydrat gelösten Flocken geben mit gelbem Blutlaugensalz eine im Ueberschuss des Salzes unlösliche Trübung.

10. Alaun, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, sonstige Metallsalze geben mit jedem Harn stärkere oder schwächere Trübungen.

11. Alkoholzusatz trübt ebenfalls jeden Harn. Wird das Sediment mit lauem Wasser digerirt, so gibt das Filtrat bei Gegenwart von Mucin die Reactionen mit Essigsäure und Salzsäure. Diess gilt auch für mucinhaltige Urine, deren Eiweiss vorher durch Kochen entfernt war.

Die Wägung der durch Essigsäure abgeschiedenen Flocken ergab höchstens 0,05—0,1 Procent des Harns. Diese Bestimmungen machen auf eine nur sehr annähernde Genauigkeit Anspruch.

Der beschriebene Stoff unterscheidet sich von dem durch Essigsäure aus verdünntem Blutserum präcipitirten Serumcasein (Panum) sehr wesentlich durch seine Unlöslichkeit im Ueberschuss der verdünnten Essigsäure.

Mit Eiweiss könnte er nur dann verwechselt werden, wenn der zu prüfende Harn beim Kochen eine Ausscheidung von Kalksalzen gibt, sei es durch Entweichen seiner Kohlensäure, oder durch Spaltung des neutralen, phosphorsauren Kalks in sauren, löslichen und in basischen, unlöslichen (Scherer). Durch die Einwirkung der Essigsäure würde in diesem Fall die Kalktrübung allerdings beseitigt, aber eine zweite, ebensowenig dem Eiweiss angehörende, an ihre Stelle treten. Reissner hebt diess hervor, weil das Verfahren, den kochenden Urin mit etwas Essigsäure zu versetzen, auch für die qualitative Eiweissprüfung in der medicinischen Praxis weit verbreitet ist. Anwendung von Salzsäure statt Essigsäure wird vor dem Irrthum am besten schützen. Bei der Eiweissprüfung mit Salpetersäure kann, wenn man nicht eine gar zu geringe Menge der letzteren anwendet, ein Irrthum nicht stattfinden.

Das sogenannte Pyin, dessen Reactionen in den verschiedenen Werken sehr verschieden angegeben werden, gibt gleichfalls mit Essigsäure einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. Es gibt starke Fällungen mit Metallsalzen, Alaun, Gerbsäure. Nun ist, wie schon oben bemerkt, wohl kein Harn, der mit diesen Reagentien keine Trübung gäbe; aber diese Trübungen waren bei Urinen, die mit Essigsäure beinahe undurchsichtig wurden, nicht stärker als bei normalen. Die morphologischen Elemente des Eiters fehlten in den meisten Fällen, während die des Schleims reichlich vorhanden waren.

Für Mucin sprechen alle Reactionen. Die Fällung durch Ferrocyankalium nach dem Kochen mit concentrirter Essigsäure erwähnt auch Lehmann (physiol. Chem. II. 320). Reissner erhielt eine Fällung aus der mit kaltem Eisessig bereiteten Lösung auch in Fällen, wo keine Spur von Eiweiss vorhanden war.

Manche Urine, bei stark fieberhaften Zuständen, geben auf Zusatz weniger Tropfen Essigsäure eine starke Trübung, die sich im Ueberschuss der Säure nicht löst, aber mit dem Schleimstoff Nichts zu thun hat. Anderen Säuren gegenüber verhalten sich solche Urine genau ebenso, nur ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure macht die Flüssigkeit wieder klar. Die Trübung ist gelb, ungleichmässig wolkig, viel dicker, körperlicher, als die durchscheinende, gleichmässig diffuse, farblose Schleimstofftrübung. Beim Erwärmen ist erstere vollständig löslich und fällt beim Erkalten wieder heraus. Eine mässige Verdünnung mit Wasser vor dem Zugiessen der Säure verhindert die Erscheinung vollständig, ebenso bleibt sie oft aus, wenn man statt einiger Tropfen eine grössere Säuremenge auf einmal zusetzt. Diese schon längere Zeit bekannte Reaction pflegt bei den Cautelen der Prüfung auf Eiweiss erwähnt zu werden und wird als durch „Urate" hervorgerufen bezeichnet. Eine Harnsäureverbindung liegt jedenfalls vor. Wenn aber die Harnsäure schon als saures Natronsalz im Urin gelöst ist, so ist schwer abzusehen, wie sie als solches durch einen Säurezusatz ausgeschieden werden kann. Mit dem Sedimentum lateritium hat die Erscheinung keinen unmittelbaren Zusammenhang, sie fehlt oft, wo dieses nach kurzem Stehen des Harns sehr reichlich niederfällt, und ist vorhanden, wo selbst nach längerer Zeit kaum eine Spur freiwilliger Trübung sich zeigt.

Zur Nachweisung von Eiweiss hat Heller empfohlen, die Salpetersäure dem Harn so zuzusetzen, dass sie, ohne sich viel mit ihm zu mischen, wegen ihres hohen specifischen Gewichts an der Wand des schiefgehaltenen Glases zu Boden sinkt. Die Berührung von Säure und Harn in einer einzigen horizontalen Ebene erreicht man nach R. noch besser dadurch, dass man in ein cylindrisches, mit Glasfuss versehenes Reagensglas, das etwas Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht enthält, den Harn durch einen Trichter mit unten schief abgeschnittenem Abflussrohr, das der Wand des Cylinders hart anliegt, filtrirt. Bei der Gegenwart von Eiweiss bildet sich eine weissliche mehr oder weniger undurchsichtige, nach oben und unten scharf abgeschnittene Trübung an der Grenze von Säure und Harn. Die Reaction ist äusserst charakteristisch. Ist zugleich der mit Salpetersäure chromatisirende Gallenfarbstoff vorhanden, so bieten die unteren Theile der Eiweisstrübung die bekannten Erscheinungen des Farbenwechsels dar.

Weiter nach oben, vom Eiweiss durch klaren Urin getrennt, findet sich häufig eine zweite Trübung, die als durch „Urate" verursacht, gleichfalls schon beschrieben ist. Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass es sich hier nicht um eine, sondern um zwei ganz verschiedene

Ausscheidungen handelt, die jede einzeln, aber auch beide nebeneinander auftreten können. Beide werden durch ein Minimum diffundirter oder an der Wand haften gebliebener Säure bewirkt, die eine entspricht dem Mucin, die andere der schon oben beschriebenen Fällung einer Harnsäureverbindung. Letztere ist gelb, undurchsichtig, entsteht von einzelnen Punkten ihrer unteren, meist scharfen Grenze aus, zieht sich in wolkigen Streifen weit nach oben; löst sich nach dem Abheben mit der Pipette beim Erwärmen, aber nicht in Säuren. Die Mucintrübung ist auch etwas wolkig, aber verschwommen, durscheinend, farblos; bleibt beim Erwärmen unverändert, löst sich in Mineralsäuren. Bald erscheint die eine, bald die andere früher, die eine oder die andere mehr nach der Säuregrenze zu; oft die Harnsäuretrübung in der Mucintrübung.

Werden gleichzeitig Gallenfarbstoff, Eiweiss, Mucin und Harnsäure ausgeschieden, so gibt diess prächtige Bilder und ein merkwürdiges Beispiel, wie durch ein Reagens auf einmal vier Körper angezeigt werden können.

Ein Ersatz der Salpetersäure bei diesen Schichtungsversuchen durch eine andere Mineralsäure liefert dasselbe Verhältniss zwischen Mucin- und Harnsäuretrübung. Die anderen Ausscheidungen fallen dann meistens fort. Bei Essigsäure erscheint die Mucinschicht, da ein Ueberschuss von Säure nicht lösend einwirken kann, stets an der Grenze von Säure und Harn. Diese Art, Mucin durch Essigsäure nachzuweisen, ist weniger charakteristisch, als die einfache Vermischung von Harn und Säure.

Eine hinreichende Verdünnung des Urins mit Wasser vor dem Aufliessen auf die Säure beseitigt in jedem Fall die Harnsäuretrübung.

Im Harn gesunder Menschen hat R. das Mucin niemals nachweisen können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es hier ebenso wenig jemals fehlen wird, als die morphologischen Elemente des Schleims, aber theils durch äusserst geringe Menge, theils durch die Gegenwart von Alkalisalzen, die es gelöst erhalten, sich den Reactionen entzieht. Glaskörperflüssigkeit, die bei weitem stärker mucinhaltig ist, als irgend ein von R. beobachteter Harn, gibt zuweilen schon nach der Vermischung mit nur dem gleichen Volumen normalen Urins keine Spur von Fällung durch Essigsäure; Mischungen von mucinhaltigem und von normalem Harn verhalten sich ebenso. Andererseits ist aber die Annahme unstatthaft, dass die Mucinreactionen etwa nur durch eine procentische Verminderung der feuerbeständigen Salze sichtbar würden. Reissner hat gerade in Fällen, wo die Trübung durch Essigsäure am stärksten war,

sehr reichlichen Kochsalzgehalt und, bei der Verbrennung mit Platinschwamm, Glührückstände von beträchtlichem Gewicht erhalten.

Die Krankheitsformen, bei denen Mucin im Harn gefunden wurde, waren vorzugsweise acut fieberhafte Zustände der verschiedensten Art: Pneumonie, Pleuritis, Typhus, Wechselfieber, Respirations- und Intestinalkatarrhe, Meningitis, acute Tobsucht und epileptische Anfälle mit Aufregung des Gefässsystems u. s. w. Die betreffenden Urine hatten im Uebrigen sehr verschiedene Eigenschaften, stärkere oder geringere saure oder auch alkalische Reaction, höheres oder niederes specifisches Gewicht, mehr oder weniger Farbstoffe, Harnstoff, Harnsäure, Mineralstoffe. Sie gingen meist langsam durch das Filtrum. Eiweiss, das stets durch Kochen und durch Salpetersäure nachgewiesen wurde, war ein sehr häufiger Begleiter. Oft trat mit dem Beginn des Fiebers das Mucin auf, einige Tage später zugleich Eiweiss, das nach längerer oder kürzerer Zeit wieder verschwand, während das Mucin noch ein Paar Tage blieb. Fälle von reichlichem und längere Zeit audauerndem Mucingehalt ohne Eiweiss waren selten. Dagegen erinnert sich R. nicht, bei acuten Krankheitszuständen Eiweiss ohne Mucin gesehen zu haben.

Die mikroskopische Untersuchung des Harnsediments lieferte ebenfalls sehr verschiedene Ergebnisse. Meist war ein grosser Reichthum an Epithelialzellen sehr verschiedener Art in die Augen fallend. Schleimgerinnungen waren oft sehr reichlich, zuweilen auffallenderweise sehr sparsam vorhanden. Schleim- und Eiterzellen fehlten manchmal fast ganz. Beträchtlich war der Mucingehalt in einigen Urinen, deren Sediment Epithelialcylinder enthielt. Hyaline Faserstoffcylinder wurden mehrfach zugleich mit Mucin gefunden, ebenso kleinere Mengen von Blutkörperchen. Ausserdem enthielten die Urine noch die verschiedenartigen krystallinischen Sedimente.

Bei chronischen Blasenkatarrhen wurde zum Oefteren Mucin nachgewiesen.

Ein Unterschied nach dem Geschlecht der Kranken wurde nicht beobachtet, obgleich bei Weibern durch die so häufigen Uterin- und Vaginalkatarrhe deren Produkte dem Harn oft reichlich beigemischt werden.

Ueber die Wirkung der Smithson'schen Kette bei der Untersuchung auf kleine Mengen Quecksilber. In einer im Niederlandsch. Lancet. III. Ser. 3. Jahrgang. 1853—54. Fol. 159 veröffentlichten Abhandlung hat Dr. van den Broek die Methode zur Ermittelung sehr kleiner Mengen Quecksilber auf electrolytischem Wege besprochen, welche in der Anwendung der Smithson'schen Kette beruht. Ueber denselben Gegen-

stand hat Schneider später (Bericht d. Wiener Akad. 40, pag. 239) ebenfalls Untersuchungen angestellt, nach welchen er die Anwendung des electrolysirenden Metallpaares für überflüssig oder sogar für schädlich erklärt. Die Smithson'sche Vorrichtung besteht in einem Golddraht oder Blatt, welches mit Zinn spiralig umwickelt in die zu prüfende, Quecksilber haltende, angesäuerte Lösung gestellt wird. Nach vollendeter Einwirkung destillirt man in einem Glasrohr das niedergeschlagene Quecksilber von Gold ab und erkennt es entweder an den die Glaswand beschlagenden Kügelchen des Metalls oder an der Farbe und Form des daraus gebildeten Jodid's. Schneider behauptet, dass unter solchen Umständen metallisches Quecksilber nur vermöge der starken positiven Eigenschaften des Zinns auf diesem ausgeschieden werde und durch Uebertragung erst an das Gold gelange, dass also electrolytisch hier keine Zersetzung des Quecksilbersalzes erfolge, und dass man also, wenn nur das Goldblatt untersucht wird, in schwere Täuschungen verfallen könne, indem die Hauptmenge des Quecksilbers auf dem Zinn hafte. Gegen diese Annahme erklärt sich van den Broek entschieden und liefert eine neue Reihe experimenteller Belege (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 86, pag. 245 im Auszuge). Van den Broek ersetzte in seinen Versuchen das Gold der Smithson'schen Kette durch Platin und erhielt dadurch eine weit grössere Empfindlichkeit und Sicherheit in dem Nachweis des Quecksilbers. B. benutzte eine aus einem Platinblech von 75 Quadr.-Centim. Grösse und einem gleich grossen Zinnblatt hergestellte Kette. Das Verfahren ist folgendes:

In die auf Quecksilber zu untersuchende Flüssigkeit, welche (wenn es nöthig ist) zuvor mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, oder nur mit Salzsäure angesäuert ist, wird die Kette eingesenkt und kürzere oder längere Zeit darin untergetaucht gelassen. Man rollt entweder das Zinnblatt spiralförmig über das Platinblech, oder klammert beide nur an einer Seite mittelst einer Holzklammer zusammen und lässt die freien Theile von einander abgebogen in der Flüssigkeit schweben. Nach vollendeter Einwirkung wird das Platinblech, welches man zuvor einer mikroskopischen Prüfung unterworfen, in ein etwa 40 Centim. langes Glasrohr zusammengerollt eingeschoben und durch sehr starkes Erhitzen das Quecksilber abgetrieben. Man findet das sublimirte Quecksilber in einer Entfernung von etwa 4—8 Centim. über der erhitzten Stelle als Kügelchen, die schon das Mikroskop deutlich als solche erkenen lässt, die aber besser durch ein Körnchen Jod in Quecksilberjodid umgewandelt werden. Wenn das Platinblech Quecksilber enthielt, dann wird auch das Zinnblech einer gleichen Prüfung unterworfen, bei welcher aber besonders

die Jodirung vorsichtig auszuführen ist. War aber das Platin frei von Quecksilber dann enthält auch das Zinn keins. Denn der Verfasser hat sich durch Versuche überzeugt, dass jener Reductionsprocess vermittelst der obigen Metallcombination in der That auf Electrolyse beruht und nicht, wie Schneider es annimmt, auf der Positivität des Zinns. Vielmehr sei eine Uebertragung des Quecksilbers von einer Electrode an die andere allerdings annehmbar, aber gerade im umgekehrten Sinn von der, welche Schneider supponirt, nämlich von Platin an das Zinn. Uebrigens lässt sich der Niederschlag des Quecksilbers auf das Zinn auf gewöhnliche Weise und nicht durch Uebertragung erklären. — Zur Erhärtung dieser Thatsachen hat B. in sehr verdünnte Sublimatlösungen verschiedene Platinzinnketten eingetaucht, deren Metalle sich entweder an nur einer oder an ein Paar Stellen berührten, oder das Zinn war spiralig auf das Platin gewickelt. Es wurden sowohl Platin wie Zinn, jedes für sich, und zwar in einzelne Theile zerschnitten, untersucht, um die Stellen wo der Niederschlag stattgefunden zu constatiren. Von den freien Enden des Platinblechs, welche das Zinn nicht berührt hatte, liess sich am meisten Quecksilber sublimiren, während das freie Ende des Zinnblatts eine kaum nachweisbare Spur gab. Der Theil des Zinns, welcher das Platin berührt hatte und der, welcher nahe an der Berührungsstelle sich befand, enthielten beide nachweisbare aber sehr unbedeutende Mengen Quecksilber. Der Theil des Platins, welcher das Zinn berührt hatte, enthielt fast so viel Quecksilber als das freie Ende desselben.

Wenn ein mit Zinn spiralig umwickeltes Platinblech eingesenkt wurde, so fand sich auf dem Platin ebenfalls die Hauptmenge des Quecksilbers, das von der äusseren Oberfläche des Zinnblatts Abgekratzte enthielt ein wenig, das von der inneren Zinnfläche (welche das Platin berührt hatte) Abgekratzte fast keine Spur. Ein Zinnblech allein schlägt zwar aus einer Sublimatlösung Quecksilber nieder, aber ceteris paribus viel weniger, als die Combination des Platins mit dem Zinn. Als vortheilhafteres Verfahren ergibt sich die Anwendung zweier gleich grosser Platin- und Zinnbleche, welche an einem Ende durch eine Holzklammer zusammengehalten werden und sich sonst nicht berühren. In Bezug auf die von Schneider behauptete Uebertragung des Quecksilbers von Seiten des Zinns an das Platin machte B. folgende Versuche. Es wurden in ein und dieselbe Sublimatlösung ein Zinnplatinelement eingesenkt, dessen Metalle sich nur an einer Stelle berührten und 30 Minuten darin gelassen und ein eben solches Element (in Drahtform), welches 1 Stunde darin verweilte. Dann beseitigte man die Metallstellen, welche sich be-

rührt hatten und prüfte Platin und Zinn für sich. Das Platin der ersten Probe (30 Minuten) enthielt deutliche Mengen Quecksilber, das Zinn keine Spur; das Platin der zweiten Probe (1 Stunde) gab noch mehr Quecksilber aus als das der ersten, und das Zinn dieser zweiten Probe enthielt auch schon eine nachweisbare Quantität Quecksilber. Auf gleiche Weise geschah die Electrolyse auch dann, wenn Zinn und Platin sich ausserhalb der Flüssigkeit berührten. Nach langer Einwirkung enthielt auch das eingetauchte Zinn Quecksilber.

Danach beginnt also die Ausscheidung des Quecksilbers auf dem Platin und erst später zeigt sich eine solche auch auf dem Zinn. Ob diess auf einen Transport des schon ausgeschiedenen beruhe oder ob vielmehr späterhin auch das Zinn selbstständig als positiveres Metall wirke, bleibt dahingestellt. Die Sicherheit des Platinzinnpaars erstreckt sich bis auf 1 Milliontel. Der Verfasser hat das Quecksilber deutlich nachgewiesen im Decoct. Zittmanni fortius, im Blut und der Leber mit Galle eines Kaninchens, welchem 5 Grain Sublimat in eine Wunde eingerieben waren. Das zur Prüfung zu benutzende Zinn hat man zuvor auf einen etwaigen Quecksilbergehalt zu prüfen. Bei der Probe mit Jod, die gleicherweise für das Zinn wie für das Platin Anwendung findet und die jene Methode überhaupt erst hinlänglich fein und zuverlässig macht, ist das etwa sich bildende rothe Zinnjodid durchaus nicht hindernd, denn die bekannte leichte Sublimirbarkeit und der Farbenwechsel von Gelb in Roth unterscheidet das Quecksilberjodid hinlänglich von der Zinnverbindung.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Auffindung des Strychnins bei Gegenwart von Morphin.

1. Die von Reese beobachtete Thatsache, dass Morphin die bekannten Strychninreactionen beeinträchtigt, wenn es in grösserer Menge zugegen ist (siehe diese Zeitschrift Band I., pag. 399), fand John Horsley bestätigt (Chem. News 1862. Nr. 133, pag. 341.). Horsley schlägt daher zur Trennung beider Alkaloide folgendes Verfahren vor. Die concentrirte wässerige neutrale Lösung beider versetzt man mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von neutralem chromsauren Kali, worauf sich nach starkem Umrühren mit

einem Glasstabe bald ein goldgelber krystallinischer Niederschlag von chromsaurem Strychnin bilden wird, während das Morphin, dessen chromsaures Salz sich später bildet, in der überstehenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Man giesst die Flüssigkeit ab oder sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter zur Prüfung mit Schwefelsäure. Das kleinste Partikelchen des chromsauren Strychnins reicht hin, um beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure die schönste Reaction zu geben. Unter dem Mikroskop zeigt sich das chromsaure Strychnin in der Form goldgefärbter, sternförmig vereinigter Nadeln, während das entsprechende Morphinsalz dickere prismatische Krystalle, die häufig auch sternförmig aggregirt sind, bildet, und nicht, wie Horsley angibt, kleine runde Körner mit dunklem Rande. Letzteres, das chromsaure Morphin, wird durch Betupfen mit Schwefelsäure grün und kann so, wenn es im Ueberschuss vorhanden, die violette Strychninreaction verhindern. — Horsley schlägt ferner das Nitroprussidnatrium als Reagens auf Strychnin vor, welches nach ihm ungleich empfindlicher als doppelt chromsaures Kali sein soll. Letztere Angabe habe ich durchaus nicht bestätigt gefunden. Nitroprussidnatrium bringt allerdings, wie H. angibt, in Strychninlösungen einen krystallinischen Niederschlag hervor, allein derselbe gibt weder im feuchten noch trocknem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure die Färbung, welche H. beobachtet haben will. Ich glaube sicherlich, dass das von H. benutzte Nitroprussidnatrium noch unzersetztes Ferridcyankalium enthalten hat, womit bekanntlich die Strychninreaction auf's Schönste eintritt. Ferridcyankalium bewirkt ebenso wie Nitroprussidnatrium in Strychninlösungen einen krystallinischen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag, und die kleinste Spur dieser Verbindung gibt mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet die herrlichste Strychninreaction. — Da ferner eine neutrale, selbst sehr concentrirte Lösung von salzsaurem Morphin durch eine Lösung von Ferridcyankalium nicht gefällt wird, so kann durch letzteres besser noch eine Trennung von Strychnin und Morphin bewirkt werden, als diess durch das von H. vorgeschlagene neutrale chromsaure Kali, welches eine einigermaassen concentrirte Lösung von Morphin ebenfalls sogleich fällt, möglich ist. Versetzt man eine neutrale concentrirte Lösung, die Strychnin und Morphin, letzteres im Ueberschuss, enthält, mit einer Lösung von Ferridcyankalium und rührt mit einem Glasstabe kräftig und anhaltend um, so scheidet sich das Ferridcyanstrychnin sehr bald in goldfarbigen, glänzenden, mikroskopischen Nadeln aus. Man sammelt dieselben dann auf einem kleinen Filter, wäscht mit Wasser aus und trocknet in gelinder Wärme. — Mit concentrirter reiner Schwefelsäure

geprüft gibt die Verbindung die Strychninreaction recht schön. Auf grosse Schärfe können jedoch beide Trennungsmethoden keinen Anspruch machen, da sowohl das chromsaure Strychnin als auch das Ferridcyanstrychnin in Wasser immer ziemlich leicht löslich sind.

Rodgers gelang es ebenfalls nicht, mit Nitroprussidnatrium eine Strychninreaction zu bekommen und glaubt, dass Horsley Ferridcyankalium anstatt Nitroprussidnatrium genommen habe. (Chem. New. 1862. Nro. 135, pag. 14). Allein hiergegen erwidert Horsley, dass sein Nitroprussidnatrium die schönste Reaction mit Schwefelalkalimetallen gegeben habe (Chem. News 1862. Nro. 136, pag. 28). Ich glaube nach diesem um so mehr, dass das von Horsley benutzte Nitroprussidnatrium noch unzersetztes Ferridcyankalium enthalten hat, da in der That reines Nitroprussidstrychnin die gewünschte Reaction nicht gibt. — Zur Prüfung dieser meiner Ansicht fällte ich eine neutrale Strychninlösung zuerst mit reinem Nitroprussidnatrium, eine zweite Portion mit Ferridcyankaliumlösung und endlich eine dritte Portion mit einer ferridcyankaliumhaltigen Nitroprussidnatriumlösung, welche mit Schwefelmetallen die schönste Reaction gab. Die Niederschläge wurden gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Das trockne Nitroprussidstrychnin gab mit concentrirter Schwefelsäure keine Spur einer Strychninreaction, während beide andere Niederschläge in kleinster Spur die herrlichste Reactionen gaben. — Rodgers schlägt endlich (a. a. O.) zur vollständigen Trennung von Strychnin und Morphin das Benzol vor, in welchem das Morphin unlöslich, das Strychnin dagegen sehr leicht löslich sei.

Beachtenswerth als Reagens auf Morphium findet Horsley ferner die Raschheit, mit welcher Silberoxyd von diesem Alkaloide reducirt wird. Wenn man 1 Tropfen einer 1% Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Morphium mit 15 bis 20 Tropfen reiner Silberlösung (4 Gran Silbersalpeter und 1 Drachme Wasser) etwa eine Minute lang schüttelt, so scheidet sich ein feiner weisser krystallinischer Niederschlag von metallischem Silber aus, während die Flüssigkeit von der Einwirkung der überschüssigen Salpetersäure auf das Morphium gelb wird. Im Filtrat gibt starke Salpetersäure die gewöhnliche orangeviolette Färbung. Wird die Silberlösung vor dem Zusatz des Morphiums erwärmt, so findet die Reduction fast augenblicklich statt, und die Schale oder das Reagensglas beschlägt sich mit Silber. Andere Alkaloide sollen diese Reaction nicht geben. (Med. Times and Gaz. July 12, 1862. Schmidt's Jahrbücher Bd. 115, pag. 274 im Auszuge).

2. Auch Robert P. Thomas hat über diesen in der letzteren Zeit häufiger angeregten Gegenstand eine ausführliche Untersuchung

angestellt, der wir Folgendes entnehmen: (Amer. Journ. Med. Science. — Chem. News 1862. Nro. 133, pag. 341 und Nr. 134, pag. 352).

Was zuerst die Reactionen betrifft, so wendet der Verfasser doppelt chromsaures Kali oder Ferridcyankalium an. Das trockne Alkaloid wird zu diesem Zwecke in einer eben zur Lösung genügenden Menge reiner concentrirter Schwefelsäure auf einer Porzellanplatte gelöst; daneben bringt man einige Körnchen doppelt chromsaures Kali oder Ferridcyankalium, zerreibt mit einer geringen, zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermenge und bringt darauf mit Hülfe eines Glasfadens dünne Ströme beider Lösungen zur Kreuzung. Die Farben sollen auf diese Weise leicht und sicher eintreten. — Zur Prüfung benutzte Th. Gemische von reinem Strychnin mit verschiedenen Mengen von Morphinsalzen, und zwar 1 Th. Strychnin mit 3 Th. schwefelsaurem Morphin, 1 Th. Strychnin mit 4 und 8 Th. essigsaurem Morphin und endlich 1 Th. Strychnin mit 20 Th. schwefelsaurem Morphin. In jedem Falle war das Resultat ein befriedigendes; die Farben blitzten, je nach der vorhandenen Menge des Morphins, mit mehr oder weniger Schärfe und Bestimmtheit auf. — Zur Abscheidung und Trennung beider Alkaloide aus Gemengen organischer Stoffe befolgte Th. nun folgendes Verfahren: Die fraglichen Substanzen, Mageninhalt, Speisemassen etc. wurden mit reiner Essigsäure (spec. Gewicht 1,041) schwach aber deutlich angesäuert und mehrere Stunden in gelinder Wärme digerirt. Die durch Coliren und Pressen erhaltene Flüssigkeit wurde zunächst filtrirt, darauf mit einer Lösung von Aetzkali (1 Drachme Aetzkali und 1 Unze Wasser) alkalisch gemacht und endlich mit Chloroform geschüttelt, wovon nach Pettenkofer 100 Th. 20,16 Th. Strychnin und nur 0,57 Th. Morphin lösen sollen. Das Morphin wird also in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleiben, während das von dem Alkali gefällte Strychnin von dem Chloroform aufgenommen wird. Der Essigsäure gibt Th. den Vorzug, weil von dieser auch die gerbsauren Verbindungen des Morphins und Strychnins mit Leichtigkeit gelöst werden sollen.

Der Verfasser beschreibt darauf eine Reihe von Versuchen, bei denen es ihm gelungen ist, nach dem angegebenen Verfahren $^1/_4$ Gran Strychnin von $1^1/_4$ Gran Morphium zu trennen und ersteres mit Sicherheit zu erkennen. Die beiden Alkaloide waren in angebener Menge grösseren Massen eines künstlichen Speisebreis zugesetzt. Eine gleiche Mischung liess der Verfasser 12 Tage bei 68—70° F. stehen; im Verlauf dieser Zeit war Fäulniss eingetreten, die Masse hatte sich mit Schimmel bedeckt, aber dessen ungeachtet gelang die Auffindung von $^1/_4$ Gran Strychnin neben $1^1/_4$ Gran Morphin. Zur Prüfung, ob auch das Mor-

phin hierbei keine Zersetzung erlitten, wurde die Flüssigkeit nach der Trennung des Chloroforms mit Essigsäure neutralisirt und darauf mit Tanninlösung gefällt. Der ausgewaschene und in Essigsäure gelöste Niederschlag gab die bekannten Morphinreactionen.

Endlich wurde eine Mischung von 2 Unzen Speisebrei, 2 Unzen Brod und 4 Unzen Wasser, mit $^1/_{100}$ Gran Strychnin und $^1/_{33}$ Gran schwefelsaurem Morphin versetzt, der Prüfung nach obigem Verfahren unterworfen, und auch bei dieser sehr geringen Menge von Strychnin gelang dem Verfasser die sichere Erkennung desselben mit Leichtigkeit.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Aequivalent des Rubidiums. J. Piccard (Journ. f. prakt. Chem. 86. 454) stellte auf Bunsen's Wunsch und in dessen Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen an, um das Aeq. des Rubidiums möglichst genau zu ermitteln. Das Verfahren war dasselbe, welches auch Bunsen angewandt hat (diese Zeitschrift 1. 136).

Ungefähr $1^1/_2$ Grm. Chlorrubidium wurden in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung in einen Platintiegel filtrirt und unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure zur Trockne eingedampft. Den Rückstand erhitzte man bis zum eben beginnenden Schmelzen. Die Lösung desselben wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Diese Operation, wie auch die durch Decantation bewerkstelligten Auswaschungen des Chlorsilbers nahm man im Dunkeln vor. Der Niederschlag und das Wenige, was auf das Filter übergegangen war, wurde in einen Porzellantiegel gespritzt, getrocknet und geschmolzen. Das Filter wurde für sich an einem gewogenen Platindraht eingeäschert und die Gewichtszunahme nach Abzug der Filterasche als metallisches Silber berechnet. Bei den Wägungen des Porzellantiegels diente ein ähnlicher tarirter Tiegel als Gegengewicht auf der anderen Wagschale, dagegen wurde die Reduction auf den luftleeren Raum vernachlässigt.

a) 1,1587 Grm. RbCl durch sechsmaliges Fällen mit Platinchlorid in der Hitze und Reduction des Platinniederschlages von Chlorkalium

gereinigt, lieferten 1,3720 AgCl und 0,0019 Ag. Nach einer 7ten Fällung mit Platinchlorid lieferten

b) 1,4055 Grm. RbCl 1,6632 AgCl und 0,0030 Ag, und

c) 1,0010 Grm. RbCl 1,1850 AgCl und 0,0024 Ag, und nach einer achten Fällung mit Platinchlorid gaben

d) 1,5141 Grm. RbCl 1,7934 AgCl und 0,0018 Ag.

Nimmt man mit Stas das Aeq. des Silbers zu 107,94 und das des Chlors zu 35,46 an, so erhält man als Aeq. des Rubidiums

aus	a	85,42
„	b	85,43
„	c	85,35
„	d	85,44
Im Mittel		85,41.

Bunsen fand bekanntlich 85,36.

Sachregister.

Acidimetrie 107.
Aëroskop 118.
Aethylamin, Trennung von Bi- und Triaethylamin 94.
Albuminlösungen, Tabellen für deren specifisches Gewicht 241.
Albuminose in norm. Harn 265.
Alkalien, die Spectren derselben 1; Bestimmung der — 58.
Alkalimetrie 108.
Alkaloide, Unterscheidung ders. 90; zum Nachweis ders. 224; Prüfung auf opt. Wege 231; Darstellung und Nachweisung 267.
Alkaloïmetrie, Beiträge zur — 102.
Alkoholometer, Abänderung der gebräuchlichen — 162.
Alkoholometrie 115.
Ammoniak, Bereitung des wässrigen in chemischen Laborat. 186.
Amylum, Quant. Bestimmung — 489.
Anilin, Reagens auf — 94; Reaction 375;
Antimon, Verhalten seiner Oxyde z. Zinnchlorür 218; gute Reaction auf — 444.
Apparat, Abänderung des Kohlensäure — bei Elementaranalysen 2; zum Trocknen bei bestimmten Temperaturgraden 21; zur Spectralanalyse 49, 139; um Mineralwasser zum Behufe der Analyse aus verschiedener Tiefe der Brunnenschachte zu entnehmen 175; zur Untersuchung ob Dämpfe einfach oder gemengt sind 461.
Aräometer, Normal- 56; Abänderung der gebräuchlichen 162.
Arsen, dessen höchste Schweflungsstufe 189; zur Probe auf dass. von Reinsch 219; gerichtlich-chemisches Verfahren bei Vergiftungen mit — 394; quantit. Bestimmung 413.
Arsenige Säure, Abscheidung aus Lösungen organ. Stoffe 268.
Arsensäure, Entdeckung derselben auf electrolyt. Wege 484.
Atomgewicht des Caesiums 137; des Lithiums 278 u. 402; des Rubidiums 136 u. 519; des Wolframs 138.
Bad für höhere Temperatur. 213.
Baryum, Verhalten einiger Verbindung. desselben bei hoher Temperatur 63.
Baryt, Nachweisung u. Bestimmung 474.
Bienenwachs, Verfälschung mit Pflanzenwachs 115.
Bilifulvin, Identität dess. mit Haematoïdin 259.
Bitterstoffe, zur Analyse derselben 15.
Blei, Auffindung in organ. Substanzen 120.
Bleioxyd, chromsaures, — zur Verbrennung mit dems. 381; schwefelsaures, dessen Löslichkeitsverhältnisse 482.
Blut, Nachweisung von Quecksilber in dem — 393; bei Leukämie, Analyse desselben 503.
Blutflecken, Erkennung in forens. Fällen 272.
Blutserum, quantitative Bestimmung der Harnsäure in demselben 263.
Bodenanalyse durch Pflanzen 255.
Borsäure, spectralanalyt. Ermittlung der — 373
Borsaure Salze, Analyse der — 405.
Braunstein, zur Prüfung desselben 48.
Braunsteinanalyse 110.
Brom, Nachweisung 46.
Burette 57.
Caesium, Atomgewicht 137.
Caesium-Platinchlorid, Löslichkeit desselben 62.
Caesiumverbindungen, Reactionen derselben 60.
Caffeïn, Reagens auf — 229.
Calcium, Verhalten einiger Verbindungen desselben bei hoher Temperatur 63.
Cellulose, Schweitzers Lösungsmittel für dieselbe 95.

Chamaeleon, Verhalten zu Jodkalium 222.
Chinin, Prüfung des käufl. auf fremde Chinaalkaloïde 150; Nachweisung 373; schwefelsaures, Prüfung dess. 374; Titrirung 381.
Chlor, Bestimmung in organ. Verbindungen 240.
Chlorkalium, Prüfung des käufl. auf Chlornatriumgehalt 109.
Chlorige-Säure, Reaction auf — 165.
Chloroform, Prüfung auf s. Reinheit 373.
Chlorsilber, Löslichkeit in Salpetersäure 217.
Chrom, Bestimmung desselben in Chromerzen 497 ff.
Chromsäure, Ermittlung 72 u. 328; Reaction auf — 219.
Cinchonin, Reaction auf — 89.
Citronensäure, Best. 384.
Cochenilletinktur, Anwendungen der — in der Alkalimetrie 386.
Coniin, Ausm. einer Vergiftung durch — 396.
Cyan, Best. 193 u. 288.
Dampfdichte, Best. bei niedrer Temperatur 204; Best. der — 320
Dialyse, Anw. derselben in der Chemie 52, 255, 268.
Eisen, Fällung dess als Schwefeleisen 69; Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron 214.
Eisenchlorid, Reduct. durch Platin etc. 482.
Eisenoxyd, Best. desselben d. directe Titrirung 26.
Eisenoxydul, dessen Best. mittelst Chamaeleons 329 u. 361.
Erden, die Spectren der alkalischen — 1.
Essig, Prüf auf seine Stärke 252.
Essigäther, Best. dess. in seinen Gemischen mit Wasser, Alkohol u. Aether 501.
Essigsäure, Prüf. derselben auf Empyreuma 252.
Exsiccator 19.
Farbstoffe, Erkennung der — in Gemischen 378.
Fett, Best. desselben in Samen etc. 491.
Flüssigkeiten, zur Analyse gasreicher etc. 20; Transpiration von — 453.
Flüssigkeits-Diffusion, in ihrer Anwendung auf die Analyse 52.
Fluor, Best. in Mineralien 367; Spectralanalyt. Ermittlung des — 373.
Fluorbor-Verbindungen, Anal. der — 405
Gallensäure, Vork. im Harn 125.
Gallensteine, Anal. menschlicher 122.
Gasanalyse, zum Bunsen'schen Verfahren der — 281.
Gerbsäure, Best. derselben 103, 104.
Gewicht, Best. des spec. — von Flüssigkeiten 207; Best. des spec. — fester Körper 450.
Glycerin, Verf. mit Zuckerlösungen 229.
Grubengas, Best. in der atmosphärischen Luft 492.
Guano, zur Analyse desselben 112.
Gummilösungen, Tabellen für deren spec. Gewichte 241.
Hämatoïdin, Identität desselben mit Bilifulvin 259.
Häminkrystalle 392.
Harn, Gallensäure im — 125; Quant. Best. des Kreatinins in dem — 123; Best. der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile im — 166; bei Leukämie, Analyse desselben 503.
Harnanalyse, Beiträge zur — 264 u. 265.
Harnsarcine 266.
Harnstofflösungen, Tabellen für deren spec. Gewicht 241.
Harzöl, Nachw. und Best. in fetten Oelen 117.
Hyposulfite, Best. 443.
Inosit, in thier. Flüssigkeiten 121.
Jod, Verh. des — zu Stärkekleister und zum Wasser 369; Best. des Gehalts im käuflichen 390; Auffindung von — im Urin 394.
Jodstärke, ihre Entfärbung beim Erhitzen 84.
Kali, Trennung desselben von Natron 58 u. 59.
Kali, Bestimmung 471; — chlorsaures, Prüfung desselben 500.
Kalium, Verhalten einiger Verb. dess. bei hoher Temperatur 63.
Kalium-Platinchlorid, Löslichkeit desselben 62.
Kalk, phosphorsaurer, im Urinsediment 125.
Kamphor, Untersch. von künstlichem 117.
Kohlensäure, Best. 81, 83, 84. 147 u. 368; Best. in der atmosphärischen Luft 492; Entfernung derselben aus der atmosph. Luft 357.
Kohlenstoff, elementaranalyt. Best. 96.
Kreatinin, Quantit. Best. im Harn 123.
Kupfer, über das physiologische 119; hüttenmännische Best. in Erzen 140; Ermittlung der Verunr. im käufl. 251; Spectralanalyt. Ermittl. des — 373.
Lackmusextract 466.
Lithion, Best. als phosphorsaures 42.
Lithium, Atomgewicht 278 u. 402.

Löslichkeit, Best. ders. von Salzen 54.
Luftstrom, Trocknen desselben 488.
Magnesia, Bestimmung 475.
Mangan, Trennung von Eisenoxyd, Erden etc. 217; spectralanalyt. Ermittelung desselben 373.
Metallbad 54.
Milch, Best. der festen Stoffe darin 259.
Mineralien, Zersetzung derselben durch Säuren 54.
Mineralwasser, Best des spec. Gewichts gasreicher 178.
Mohnöl, Erkennung desselben in Mandel- und Olivenöl 392.
Morphium, zur gerichtlich chemischen Ausm. 134 u. 410; Bestimmung im Opium 381.
Natrium, Verhalten einiger Verbindungen desselben bei hoher Temperatur 63.
Natron Best. 58.
Natronsalpeter, Best. im Kalisalpeter 247.
Niederschläge, Best. des spec. und absol. Gew. 209
Nitrate, Umwandlung in Nitrite 222.
Nitrite, ihre empfindl Reagentien 13; Umwandlung in Nitrate 222; empfindl. Reagens auf — 319.
Oele, Prüfung von flüchtigen und fetten auf opt. Wege 231; — ätherische, Verfälschuugen derselben 375.
Ofen zum Trocknen 463.
Opium, Best. des Morphiums im — 381.
Organische Materien, Best. in natürl. Gewässern 246.
Organische Substanzen, zur Elementaranalyse bromhaltiger 438.
Oxalsäure (Normallösung) Aufbewahrung 496.
Papier, Trennungswirkungen durch das — 212.
Paraffin, Entdeck. des — im Wachs 116
Pepsin, Reactionen desselben 257.
Phosphor, Erk. in gerichtl. Fällen 129; Ausm. des — in gerichtl. Fällen 336.
Phosphorsäure, Bestimmung 366.
Pikrinsäure, Reactionen auf — 486.
Platin, Trennung von Ruthenium 366.
Porcellangefässe, Porosität derselben 463.
Pyocyanin 121.
Quecksilber, Nachw. dess. im Blute 393; Auffindung mittelst der Smithson'schen Kette 512.
Ricinusöl, Entd. in äther. Oelen 116.
Roheisen, Analyse des — 112 u. 250.
Rothwein, Prüf. auf Gallussäure 503.
Rubidium, Atomgew. des — 136 u. 519; Trennung von Kalium u. Cäsium 471.
Rubidium-Platinchlorid, Löslichkeit desselben 62.
Rubidiumoxyd, chlorsaures 213.
Rubidiumverbindungen, Reactionen derselben 60.
Salicin, Entd. des — im schwefelsauren Chinin 228
Salpetersäure, Best. ders 32, 85, 86, 87, 180, 304.
Salpetersaure Salze, Analyse solcher, welche Oxyde der Schwermetalle enthalten 372.
Salpetrige Säure, die empfindl. Reagentien auf dieselbe 13; Bestimmung 426.
Salzbildner, Beiträge zu deren näherer Kenntniss 359.
Salze, Best. ihrer Löslichkeit 54; Löslichkeit verschiedener — in Weingeist — 65; salpetrigs. — in natürl. Gewässern 244.
Salzsäure, Einwirk auf Arsensäure 448; ärsenfreie 465.
Sauerstoff, Best. der Menge zur Verbr. organischer Körper 99; Beiträge zu seiner näheren Kenntniss 359; directe Best. desselben 487; Wirkung des im Wasser gelösten, bei Reductionsanalysen etc. 467.
Säuren, Prüf. organischer — auf optischem Wege 231; Auffindung flüchtiger 359.
Schmelzpunkt, Best. desselben 453.
Schwefel, Best. in Kiesen 249; Best. in Schwefellebern 390.
Schwefelkiese techn. Prüf. ders. 111.
Schwefelsäure, Best. 80; maassanalyt. Best. zu techn. Zwecken 323; directe Titrirung mittelst Chlorbaryums 432; arsenfreie — 465.
Schweflige Säure, Reagens auf — 220.
Selen, Best. 73; Trennung von Tellur, Schwefel und den Metallen 76.
Silber, Best. kl. Bleimengen in dems. 389.
Spectralanalyse 353 u. 455.
Spectralapparat 49; — zum Gebrauch in Laboratorien 139.
Spindeln, Abänderung der — zur Best. des spec. Gewichts v. Flüssigkeiten 162.
Stärke, Verhalten gegen Wasser, Alkohol u. Jodlösung 94; gereinigte — als Reagens 466.
Stickoxydgas, seine Einwirkung auf Eisenoxydullösungen 24
Stickstoff, Best. mit Natronkalk 98; dessen Best. im Stab-, Stahl- und Roheisen 112; Best in Düngern 254.
Strontian, Scheid ng desselben vom Kalk

65; Nachweisung u. Bestimmung 474; schwefelsaurer — Löslichkeit 473.
Strychnin, Reactionen auf — 90; Nachw. der — Vergiftung 131; Verhinderung der - Proben durch Morphium 399; Auffindung desselben bei Gegenwart von Morphin 515.
Syringin, Reactionen des — 374.
Tantalsäure, Trennung von der Unterniobsäure 70.
Thallium 477.
Thonerde, Bestimmung 67; Trennung von der Magnesia 69.
Thonöfchen 20.
Transspiration von Flüssigkeiten 453.
Traubenzucker, Erkennung neben Rohrzucker 96; Reagens auf — 96; Nachweisung des — 377.
Trockenapparate für best. Temperaturen 21 u. 213.
Untersalpetersäure, Bestimmung 426.
Uranoxyd, über die quantitative Best. desselben 411.
Urin, Zucker im — 127; Samen in demselben 265; Best. des Schleims in demselben 506.
Vanadinsäure, Reaction auf — 72.
Veratrin, über die — Reactionen 228.
Wasser, Best. seiner Härte 106; Best. in der atmosphärischen Luft 492.
Wasserstoff 57; Best in der atmosphär. Luft 492.
Wasserstoffsuperoxyd, die empfindlichsten Reagentien auf — 9 u. 440.
Weinsteinsäure, Unterscheidung von Citronensäure 224; Bestimmung 384.
Wismuthoxyd, Verhalten zu unterchlorigsaurem Kali 364.
Wolfram, Atomgewicht des — 138.
Wolframsäure, Best. 70.
Zink, Bestimmung desselben in den Erzen der Belgischen Zinkhütten 21.
Zinn, Verhalten seiner Oxyde zu Zinnchlorür 218: Ausfällung des — durch Blei 365.

Autorenregister.

Abel und Field, Ermittelung der Verunreinigungen des käuflichen Kupfers 251.
Anderson, zur Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 381.
Anthon, E. F., Prüfung des käuflichen Chlorkaliums auf Chlornatriumgehalt 109; technische Prüfung der Schwefelkiese 111; Bestimmung des Natronsalpeters in Kalisalpeter 247.
Baumhauer, C. H. v., Normal-Aräometer 56; Bestimmung d. festen Stoffe in der Milch 259.
Baylon, Albumininose im normalen Harn 265.
Beale, Beiträge zur Harnanalyse 264.
Béchamp, über das physiologische Kupfer 119; gereinigte Stärke als Reagens 466.
Bertin, A., Bestimmung des spec Gewichts von Flüssigkeiten 207.
Blondlot, Burette mit oben befindlichem Quetschhahn 57; über die Erkennung des Phosphors in gerichtlichen Fällen durch die Färbung der Flamme 129.
Bloxam, Entd. der Arsensäure auf electrolytischem Wege 484; arsenfreie Schwefel- und Salzsäure 465.
Böttger, Beiträge zur Spectralanalyse 357.
Bolley, Best. des Natronsalpeters in Kalisalpeter 247; Verfälschung der ätherischen Oele 375.
Boussingault, Best des Stickstoffs im Stab-, Stahl- und Roheisen 112.
Bouxlier, Entdeckung des Salicins im schwefelsauren Chinin 228.
Broek, van den, Nachweisung des Quecksilbers 512.
Bronner, Prüfung des Essigs auf seine Stärke 252.
Brücke, Reactionen des Pepsins 257.
Buignet, Prüfung von flüchtigen und fetten Oelen, von organischen Säuren und Alkaloïden etc. auf optischem Wege 231.
Bunsen, Trennung des Mangans von Eisenoxyd, Erden und alkalischen Erden 217.
Bunsen, R. u. Kirchhoff, G., die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden 1; Spectralapparat 49 u. 139; Reactionen d. Rubidium- u. Cäsiumverbindungen 60; Löslichkeit des Kalium-, Rubidium- u. Cäsium-Platinchlorids 62. Atomgewicht des Rubidiums 136; Atomgewicht des Cäsiums 137.
Carius, Löslichkeit des Chlorsilbers in Salpetersäure 217; Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen 240.
Castain, Auffindung von Jod im Urin 394.
Chevreul, Alkoholometrie 115.
Claus, Trennung des Platins vom Ruthenium 366; Analyse salpetersaurer Salze, welche Oxyde der Schwermetalle enthalten 372.
Clemens, Samen im Urin 265.
Clifton u. Roscoe, Spectralanalyse 461.
Cooper Lane, L., Inosit in thierischen Flüssigkeiten 121.
Crookes, W., Spectralanalyse 461; über Thallium 477.
Despretz, Alkoholometrie 115.
Diacon u. Wolf, Spectralanalyse 458.
Diehl, C., Atomgewicht des Lithiums 278.
Divers, E., Fällung der Magnesia durch kohlensaures Ammon 475.

Dragendorff, Best. des Fettes in Samen etc. 491; Quantit Best. des Amylums 489.
Draper, H. N., Entdeckung von Ricinusöl in ätherischen Oelen 116.
Eliot, W. u. Storer, F. H., Bestimmung kleiner Bleimengen im Silber 389.
Engelbach, Th. Nachweis des Baryts und Strontians 474.
Erdmann, J., Zum Nachweis organischer Alkaloide 224; Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen 400.
Erdmann, J. u. Uslar, L. v., Darstellung und Nachweisung der Alkaloide 267.
Erdmann, O. L., einige nützliche Apparate 19; Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen 272.
Feldhaus, S., Bestimmung d. salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure etc. 426; Best. des Essigäthers in seinen Gemischen mit Wasser, Alkohol und Aether 501.
Field u. Abel, Ermittelung der Verunreinigungen des käuflichen Kupfers 251.
Flückiger, A., Nachweisung von Chinin in kleinster Menge 373.
Frankland, E., Blaue Linie im Lithiumspectrum 460.
Fremy, Alkoholometrie 115.
Fresenius. R., über die Bestimmung des Eisenoxyds durch directe Titrirung 26; über die Bestimmung der Salpetersäure 32 u. 180; über die Best. des Lithions als phosphorsaures Lithion 42; Nachweisung des Broms 46; Apparat um Mineralwasser zum Behufe der Analyse aus verschiedener Tiefe der Brunnenschachte zu entnehmen 175; Bestimmung des specifischen Gewichts gasreicher Mineralwasser 178; Bereitung des wässerigen Ammoniaks in chemischen Laboratorien 186; gute Reaction auf Antimon 444; über die Einwirk. von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze 448.
Fresenius, R. u. Neubauer, C., über die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen 336.
Fuchs, A., über die höchste Schwefelungsstufe des Arsens 189.
Genth, F. A., Prüfung der Chromerze 498.
Gerardin. M., Best. des Schmelzpunktes von die Wärme schlecht leitenden Körpern 453.
Girard, Best. der Phosphorsäure 366.
Glenard u. Guillermond, Titrirung des Chinins 381.
Goppelsröder, F., Erkennung von Farbstoffen in ihren Gemischen 378.
Gorad, Quantit. Best. der Harnsäure im Blutserum 263.
Gorup-Besanez, v., zur Elementaranalyse bromhaltiger organischer Substanzen 438.
Graham, Th., Flüssigkeitsdiffusion, angewandt auf die Analyse 52; Anwendung der Dialyse in der physiologischen Chemie 255; Scheidung der arsenigen Säure aus Lösungen organischer Substanzen durch Dialyse 268; Transpiration von Flüssigkeiten 453.
Groll, C., über die in den belgischen Zinkhütten gebräuchl. Titrirmethode zur Bestimmung des Zinkgehaltes der Erze 21.
Guibourt, M., Bestimmung des Morphiums im Opium 381.
Guillermond u Glenard, Titrirung des Chinins 381.
Gusserow, A., Auffindung von Blei in organischen Substanzen 120.
Guy, Reactionen auf Strychnin und Unterscheidung der Alkaloide 90.
Handtke, Titrirung der Gerbsäure 104.
Hardy, Prüfung des Chloroforms auf Reinheit 373.
Hassal, Phosphorsaurer Kalk im Urinsediment 125.
Hesse, Bestimmung des Jodgehaltes im käuflichen Jod 390.
Hofmann, A. W., Trennung des Aethylamins von Bi- und Triäthylamin 94
Horsley, J., Auffindung von Strychnin in Gegenwart von Morphin 515.
Jacobi, R, Trockenapparat für Laboratorien 213.
Jaffe, Identität des Hömatoidins und Bilifulvins 259.
Jones Bence, Zucker im Urin 127.
Jordan, F. Th., Strychninvergiftung u. ihr Nachweis 131.
Jüngst, Nachweisung und Bestimmung des Harzöls in damit verfälschten fetten Oelen 117.
Kalle, W. u. Prickarts, W., über die Einwirkung von Stickoxydgas auf Eisenoxydullösungen 24.
Karsten, Reinigung der atmosphärischen Luft von Kohlensäure 357.

Kerner, G., über die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde 150.
Kersten, O., zum Bunsen'schen Verfahren der Gasanalyse 281.
Kirchhoff, G. u. Bunsen, R., die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden 1; Spectralapparat 49 u. 139; Löslichkeit d. Kalium-, Rubidium- u. Cäsium-Platinchlorids 62; Atomgewicht des Rubidiums 136; Atomgewicht des Cäsiums 137.
Knop, W., Elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs 96.
Knop u. Wolf, Fällung des Kalis und Natrons als Kieselfluormetalle 471.
Kolbe, H, Wasserstoffgas 57; Bestimmung der Kohlensäure 81; Braunsteinanalyse 110.
Körner, W., Blut- und Harnanalyse bei Leukämie 503.
Korovaeff, Bestimmung von Fluor in Mineralien 367.
Kremer, Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron 214.
Kromayer A., Reactionen des Syringins 374.
Lamy, über Thallium 477.
Landolt, Entdeckung von Paraffin im Wachs 116; Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron 214.
Lang, J., Best. d. salpetrigen Säure 485.
Lea, Carey, Acidimetrie 107; Reactionen auf Pikrinsäure 486.
Lefort, M. J., zur gerichtlich chemischen Ausmittlung d. Morphiums 134.
Lehmann, J., Erkennung einer Verfälschung von Leinkuchen mit Rapskuchen 392.
Lenssen, E., Eine Reaction auf chlorige Säure 165.
Lenssen, E. u. Löwenthal, J., die Best. des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons 329; Katalyse des Sauerstoffs 467.
Lersch, salpetrigsaure Salze in natürlichen Gewässern 244.
Letheby, M., Reaction auf Anilin 375.
Liebig, J. v, zur Guano-Analyse 114; Anwendung der Dialyse in der physiologischen Chemie 255.
Lightfoot, Prüfung der Essigsäure auf Empyreuma 252.
Löwenthal, J. u. E. Lenssen, die Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons 329; Katalyse des Sauerstoffs 467.
Lougouinine, H, über chlorsaures Rubidiumoxyd 213.
Luckow, C., die Cochenilletinktur und ihre Anw. in d. Alkalimetrie 386.
Ludwig, H., zur Analyse der Bitterstoffe 15.
Marignac, C., über d. Anal. der bors. Salze und der Fluorborverbindungen 405.
Maumené, directe Best d. Sauerstoffs 487.
Mène, neues Reagens auf Anilin 94.
Miller, Beiträge zur Spectralanalyse 357.
Minary u. Résal, Porosität von Porcellangefässen 463.
Mitscherlich, A., Zersetzen von Mineralien durch Säuren bei Erhitzung in zugeschmolzenen Glasröhren und dabei dienendes Metallbad 54; Trennung des Kalis vom Natron 58; Best. der Alkalien 58; Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, Natriums Calciums und Baryums bei hoher Temperatur 63; Best. der Thonerde 67; Trennung der Thonerde von der Magnesia 69; Best. der Schwefelsäure 80; Spectralanalyse 455.
Mohr, Fr., Bestimmung von Kali neben Natron 59; über die hüttenmännische Bestimmung des Kupfers in seinen Erzen 140.
Möller, Trennung des Mangans von Eisenoxyd, Erden und alkalischen Erden 217.
Mortreux, M, Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern 390.
Mulder, E., Reagens auf Traubenzucker 96; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk 98.
Mulder, G. J., Abänderung des Apparates, um die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen. 2.
Müller, A., Bestimmung der Kohlensäure 84; neue Methode der Kohlensäurebestimmung 147; Warm-Luft-Ofen 463
Müller, Joh., Methode um natürlichen Kampher vom künstlichen zu unterscheiden 117.
Müller, R., Analyse der Krystalle der Bleikammern 370.
Munk, Harnsarcine 266.
Neubauer, C., Quantitative Kreatininbestimmung im Harn 123; Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile 166.

Neubauer, C., u. Fresenius, R., Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen 336.
Neukomm, Gallensäuren im Harn 125.
O'Neill, Ch., Prüfung der Chromerze 497.
Oudesluys, Prüfung der Chromerze 498.
Overbeck, Nachweisung des Quecksilbers im Blute etc. 393.
Palm, Prüf. d. Glycerins auf seine Verfälschungen mit Zuckersyrup 486.
Pebal, Apparat zur Untersuchuug der Natur der Dämpfe 462.
Péligot, Schweitzer's Lösungsmittel für Cellulose 95.
Pelouze, Best. des Schwefels in Kiesen 249.
Personne, Verhalten des Jods zum Stärkekleister u. zu Wasser 369.
Persoz, Best. d. Kohlensäure 83; Bestimmung d. Salpetersäure 85; Alkalimetrie 108.
Pettenkofer, M., Trocknen eines Luftstromes 488; Bestimmung der Kohlensäure, des Wassers, des Wasserstoffs u. Grubengases in der atmosphärischen Luft 492.
Phipson, Best. des spec. Gew von Mineralsubstanzen 452.
Playfair, L. u. Wanklyn, J. A., Best. der Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen 20.
Pleischl, Ausfällung des Zinns durch Blei 365.
Piccard, J., Aequivalent d. Rubidiums 519; Trennung d Rubidiums von Kalium u. Cäsium 471.
Piotrowski, Best. d. spec. u. absolut. Gew. feuchter Niederschläge 209.
Pisani, Auffind. flüchtig. Säuren 359.
Pohl, J. J., Jodstärke u. ihre Entfärbung beim Erhitzen 84; Verhalten d. Stärke gegen Wasser, Alkohol u. Jodlösung 94; Verfälschung d. Glycerins mit Zuckerlösungen 229.
Pouillet, Alkoholometrie 115.
Prickarts, W. u. Kalle, W., Einwirk. von Stickoxydgas auf Eisenoxydullösungen 24.
Reese, Verhinderung d. Strychninproben durch Morphium 399.
Reich, Best. d. Salpetersäure 86; Fällung des Eisens als Schwefeleisen 69
Reinsch, H., Reagens auf schwefelige Säure 220.
Reissner u. Voley, Ausmittelung einer Vergiftung durch Coniin 396.
Reissner, F., über gelösten Schleim im Urin 506.
Renaud, zur Harnanalyse 265.
Résal u. Minary, Porosität von Porcellangefässen 463.
Reynolds, E., Bad für höhere Temperaturen 213.
Robineaud, Verfälschung von Bienenwachs mit Pflanzenwachs 115.
Rochleder, Fr., zur Analyse gasreicher in Flaschen oder Krügen befindlicher Flüssigkeiten 20; Apparat zum Trocknen bei bestimmten Temperaturgraden 21.
Rodgers, Strychninreaction 517.
Rodwell, G. F., über die Löslichkeit von Bleisulfat in Salz- und Salpetersäure 483.
Röhr, R., zur Braunsteinprüfung 48.
Roger, M., Prüfung schwefelsauren Chinins 374.
Roscóe u. Clifton, Spectralanalyse 461.
Rose, H., Trennung d. Tantalsäure von d. Unterniobsäure 70; Best. d. Selens 73; Trennung des Selens vom Tellur, Schwefel und den Metallen 76; Best. der Schwefelsäure 80; über die Best. des Cyans 193 u. 288; über die Best. der Salpetersäure 304; über die quant. Best. d. Uranoxyds 411; über d. quant. Best. d. Arseniks 413.
Saintpierre, C., Reduction des Eisenchlorids durch Platin etc. 482.
Salm-Horstmar, Bodenanalyse durch Pflanzen 255.
Schaffgotsch, F. G., Scheidung des Strontians vom Kalk 65; Best des spec. Gew. fester Körper 450.
Scheibler, Bestimmung der Wolframsäure 70; Atomgewicht des Wolframs 138.
Schiff, H., Bestimmung der Löslichkeit von Salzen 54; Löslichkeit verschiedener Salze in Weingeist 65; Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten 207; Verh. der Oxyde des Zinns und Antimons zu Zinnchlorür 218; Reaction auf Chromsäure 219; zur Bestimmung der Dampfdichte 320; Beitrag zur Bestimmung der Hyposulfite auf gewichtsanalyt. Wege 443.
Schmidt, O., Erkennung von Traubenzucker neben Rohrzucker 96.
Schmidt, W., Tabellen für die spec. Gewichte u. Procentgehalte von Albumin-, Harnstoff u. Gummilösungen 241.

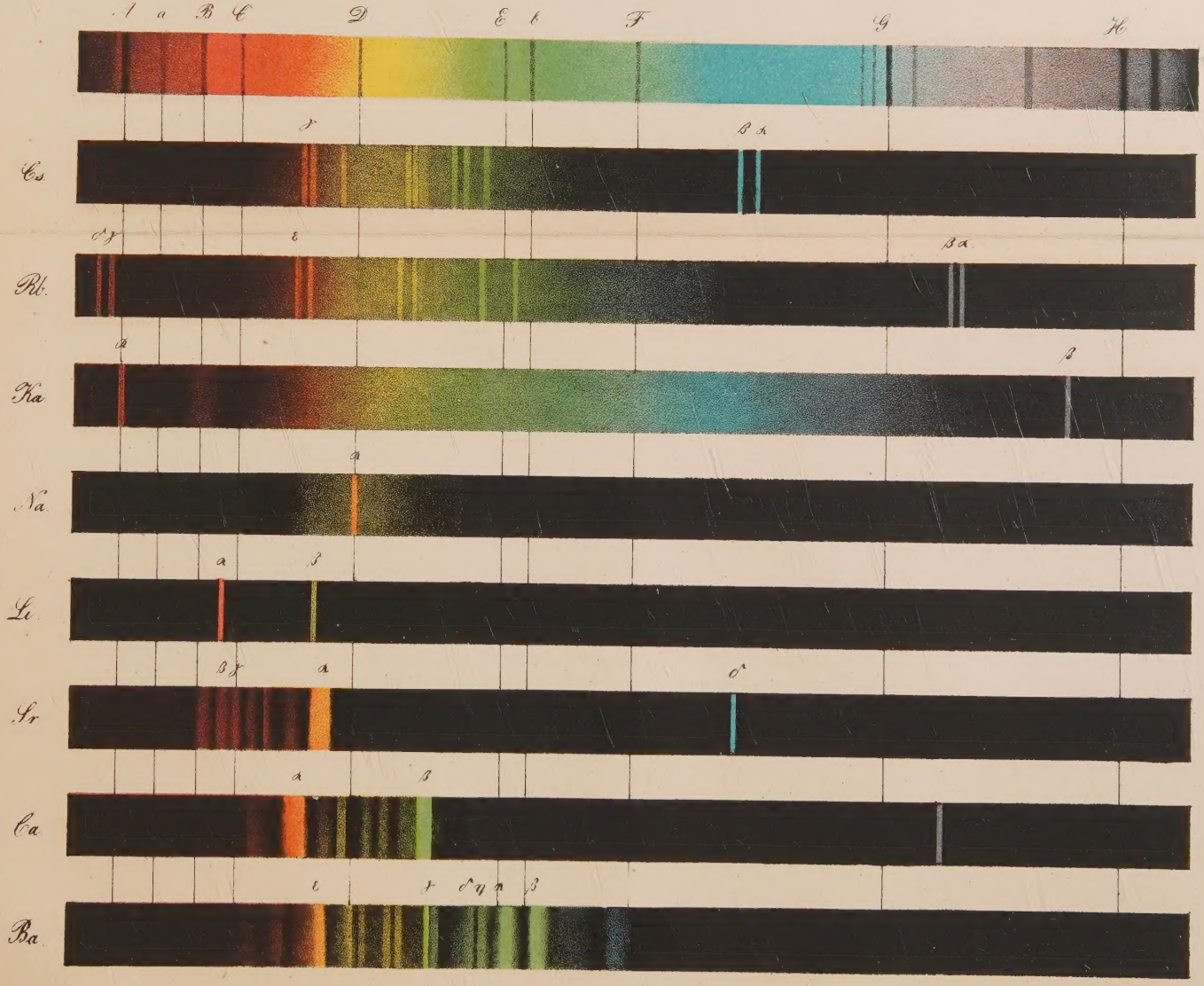
Schneider, Aëroskop 118.
Schnitzer, G., Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure 384.
Schönbein, C. F., über die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd 9; über die empfindl. Reagentien auf salpetrichte Säure und Nitrite 13; Trennungswirkungen durch Papier 212; Umwandlung von Nitriten in Nitrate und von Nitraten in Nitrite 222; salpetrigsaure Salze in natürlichen Gewässern 244; über ein neues empfindliches Reagens auf die Nitrite 319; Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner 359; Verhalten des Jods zum Stärkekleister und zu Wasser 369; über einige neuen höchst empfindl. Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd 440.
Schrader, C., Verhalten des Wismuthoxyds zu unterchlorigsaurem Kali 364.
Schulze, Best. der Salpetersäure 87.
Schwarzenbach, neues Reagens auf Caffeïn 229.
Seligsohn, Reaction auf Cinchonin 89.
Sestini, F., Prüf. d. chlors. Kalis 500.
Simmler, R. T., Beiträge zur Spectralanalyse 353; spectralanalytische Ermittlung des Mangans, Kupfers, der Borsäure und des Fluors 373; Gallussäure im Rothwein 503.
Stammer, Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Bleioxyds 482.
Stein, W., Ermittlung des spec. Gew. der Gerste und des Malzes 391.
Stolba, Best. der Kohlensäure 368.
Storer und Eliot, Best. kleiner Bleimengen im Silber 389.
Stromeyer, A., Best. der zur Verbrennung organischer Körper nöthigen Sauerstoffmenge 99.
Thomas, R. P., Auffindung von Strychnin in Gegenwart von Morphin 517.
Thomson, Murray, über Veratrin-Reactionen 228.
Thudichum, Analyse menschlicher Gallensteine 122.
Toase, Thomas D., Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen 278.
Tordos, Pyocyanin 121.
Troost, Atomgewicht des Lithiums 402.
Tyndall, Blaue Linie im Lithiumspectrum 360.
Uslar, L. v. und Erdmann, J., Neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloïde 267.
Virck, A., Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzlösungen 473.
Vogel, A., Nachweisung des Traubenzuckers 377; Lakmusextract 466.
Wagner, R., Beiträge zur Alkaloïmetrie 102.
Walker, Bestimmung des Stickstoffs in Düngern 254.
Wanklyn, J. A. u. Playfair, L., Best. der Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen 204.
Weber, Analyse der Krystalle der Bleikammern 370.
Weltzien, Verhalten des übermangans. Kalis zu Jodkalium 222.
Werther, Reaction auf Vanadinsäure 72; Ermittlung der Chromsäure 72; Best. der salpetrigen Säure 485.
Weyl, W., Analyse des Roheisens 112; zur Analyse des Roheisens 250.
Wilbrand, Häminkrystalle 392.
Wildenstein, R., über eine Abänderung der gebräuchlichen Aräometer und Alkoholometer, sowie der Spindeln zur Best. des spec. Gewichts von Flüssigkeiten 162; Versuche über eine maassanalytische Best. der Schwefelsäure zu technischen Zwecken 323; zur Entdeckung der Chromsäure 328; über directe Titrirung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums 432.
Wilson, Bestimmung der Härte des Wassers 106.
Wimmec, M., Erkennung des Mohnöls im Mandel- und Olivenöl 392.
Wittstein, Aufbewahrung der Normal-Oxalsäurelösung 496.
Wolff, Quantitative Bestimmung des Gerbstoffs in der Eichenrinde 103.
Wolf u. Diacon, Spectralanalyse 458;
Wolf u. Knop, Fällung des Kalis und Natrons als Kieselfluormetalle 471.
Zenger, C. W., Das gerichtlich-chemische Verfahren bei Arsen-Vergiftungen 394.

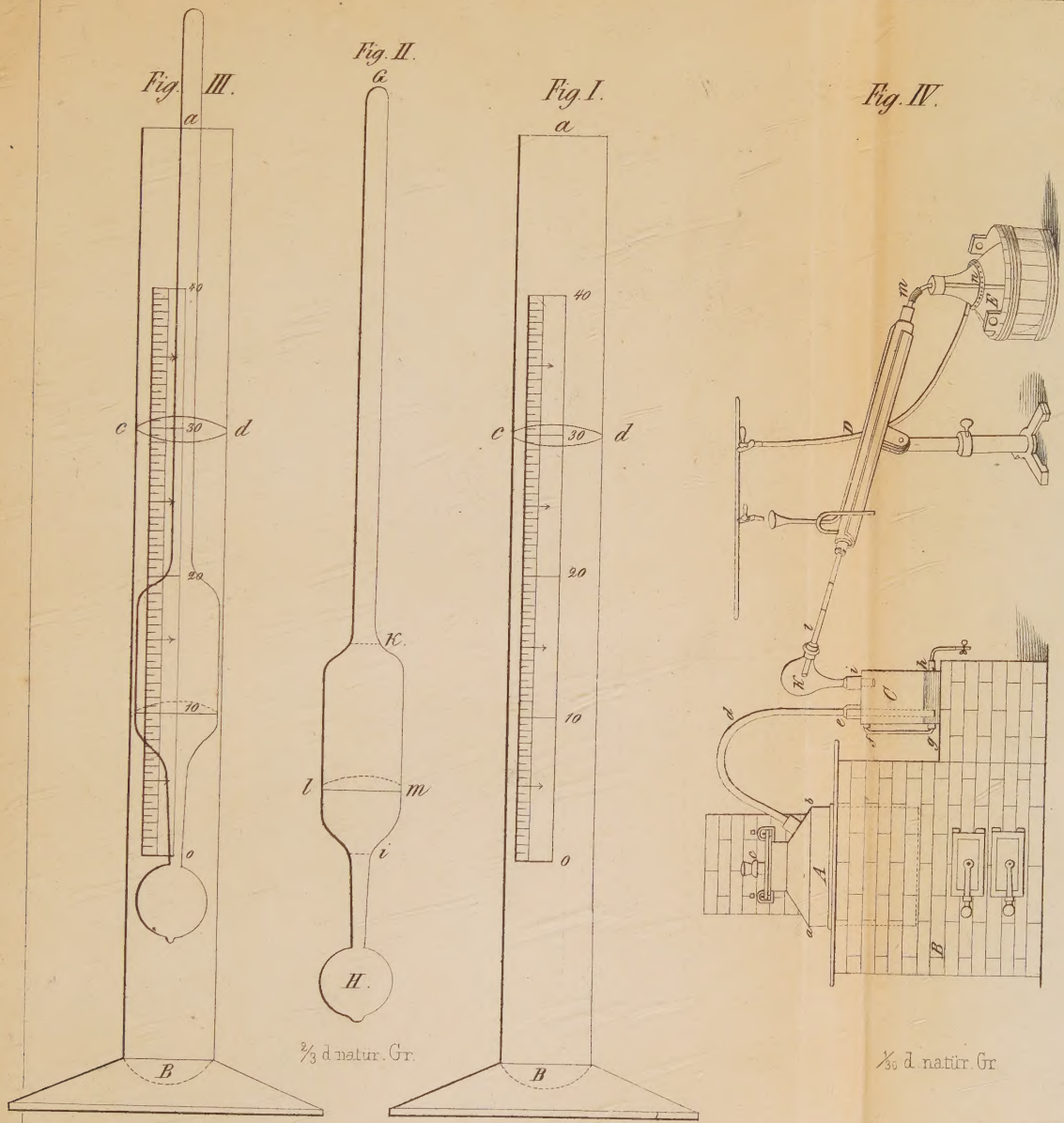
Druck von C. W. Leske in Darmstadt.

Fig. 2.

Sr.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160
β γ α δ

Fig. 1.


A a B C D E b F G H
Cs.
γ β α
Rb.
δ γ ε β α
Ka
α β
Na.
α
Li.
α β
Sr
β γ α δ
Ca
α β
Ba.
ε γ δ η α β



2/3 d. natur. Gr.

1/30 d. natür. Gr.

C.W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.